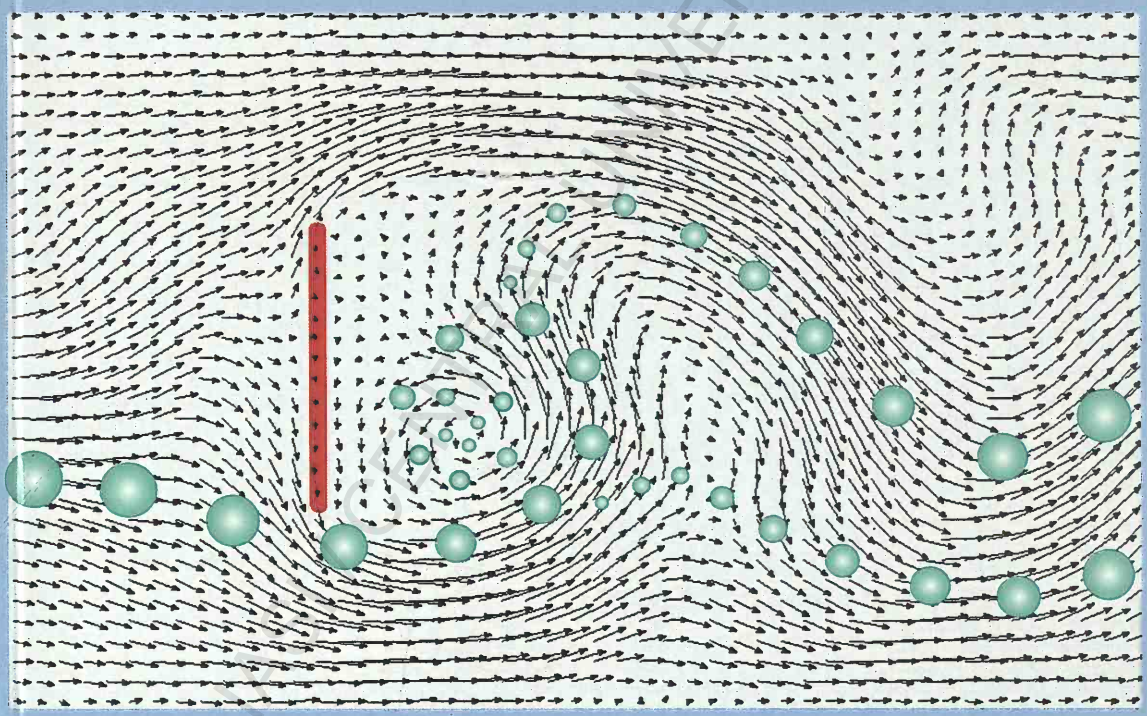
Violeta GEORGESCU Liviu LEONTIE

TERMODINAMICĂ. HIDRODINAMICĂ. DISPERSIE



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editura TEHNOPRESS
Iaşi 2006

III-13.247

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III-13.247

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III-15247

Violeta GEORGESCU
Liviu LEONTIE

TERMODINAMICĂ HIDRODINAMICĂ DISPERSIE

135557
B.C.U. - IASI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOTECA NAȚIONALĂ
A
ROMÂNIEI

CIP nr. 17355 / 30.11.2006

Către

EDITURA TEHNOPRESS

Vă trimitem :

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
GEORGESCU, VIOLETA
Termodinamică, hidrodinamică, dispersie / Violeta Georgescu, Liviu Leonte. - Iași : Tehnopress, 2006
Bibliogr.
Index.
ISBN (10) 973-702-403-6 ; ISBN (13) 978-973-702-403-9

I. Leonte, Liviu

53

Birou CIP,
Laura Mărgărit

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Violeta GEORGESCU
Liviu LEONTIE

TERMODINAMICĂ
HIDRODINAMICĂ
DISPERSIE

EDITURA TEHNOPRESS
Iaşi-2006

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

GHID DE UTILIZARE A MANUALULUI

Pentru a veni în ajutorul celor interesați, cursanți ai secției de master **Mediul Actual şi Dezvoltarea Durabilă**, din cadrul Facultății de Geografie a Universității "Al. I. Cuza" din Iaşi, dar şi unor categorii mai largi de cititori, conectați la problematica mediului, vom prezenta cateva indicații referitoare la modul de utilizare a manualului de **"TERMODINAMICĂ. HIDRODINAMICĂ. DISPERSIE"**.

Materialul a fost grupat astfel încât fiecare paragraf constituie o temă de examen independentă. Aceste teme au fost marcate prin subliniere, după cum urmează:

Temele notate cu semnul ♦ au caracter **facultativ**. Ele contribuie la completarea şi îmbogățirea cunoştințelor cititorilor şi pot fi parcurse mai sumar (accentuând semnificația fizică), urmând a fi aprofundate şi completate ulterior (în funcție de interesul pe care îl prezintă pentru fiecare cititor).

În fiecare paragraf, ideile principale au fost marcate cu caractere îngroşate. Cele mai importante noțiuni, legi şi concluzii au fost marcate cu caractere îngroşate şi subliniate.

Astfel, atunci când se termină de citit un paragraf, este bine sa fie memorate ideile şi noțiunile cele mai importante prin revizuirea propozițiilor sau a cuvintelor subliniate. Credem că memoria vizuală va

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

contribui astfel la o mai bună înțelegere și sistematizare a conținutului noțional al paragrafului respectiv.

Exemplu (din capitolul 4, pag. 84 și 85):

"O importanță deosebită în formularea principiului al doilea al termodinamicii a avut-o noțiunea de **motor termic reversibil,** ca și **ciclul reversibil** introdus de **Carnot**, deși reprezintă numai idealizări, **cazuri limită nerealizabile în practică.** Pentru ca un motor termic să funcționeze reversibil, trebuie să satisfacă atât condiția de **reversibilitate termică,** precum și condițiile de **reversibilitate mecanică.** Condițiile de reversibilitate termică sunt îndeplinite de **ciclul biterm (două izvoare de căldură) reversibil, propus de Carnot, format din două transformări izoterme reversibile și două transformări adiabatice reversibile.**"

Un ***alt exemplu*** (capitolul 1, paginile 13 și 14), în care se scot în evidență legi fizice importante în cadrul temei respective:

"Prin măsurarea volumului, presiunii și temperaturii unei cantități date de gaz în anumite condiții particulare, s-au stabilit legile transformărilor simple ale gazelor, cunoscute sub denumirea de **legile gazului ideal.**

Legea compresibilității izoterme, sau legea Boyle-Mariotte, exprimă constanța produsului dintre presiunea și volumul unei cantități date (masa m) de gaz la temperatură constantă,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$pV = p_0V_0 = const. \quad (t \text{ şi } m\text{=const.}) \qquad (1.1)$$

Legea dilatării izobare, sau legea Gay-Lussac, exprimă dependența liniară a volumului unui gaz de temperatură, atunci când presiunea rămâne constantă

$$V = V_0(1+\alpha t) \qquad (p \text{ şi } m\text{=const.}). \qquad (1.2)$$

S-a notat cu V_0 volumul gazului la temperatura t=0 °C."

Pe tot parcursul manualului s-a menținut aceeaşi semnificație a notațiilor de sistematizare a materialului.

Un alt aspect important, care nu trebuie neglijat de către cititori, este acela că după fiecare relație importantă (sau lege) este necesar să se urmărească cu atenție prezentarea enunțului acesteia şi semnificația fizică a mărimilor ce intervin (unități de măsură, formula dimensională).

Cititorilor li se recomandă să rezolve probleme aplicative din lucrările: 9, 16, 25, 28, 38 cuprinse în **Bibliografie**. Aceste cărți conțin probleme rezolvate de Ţizică moleculară, termodinamică, fizică statistică.

Vom da în continuare două exemple privind tematica de examen, din care cititorii îşi pot da seama de gradul de dificultate al subiectelor şi de modul în care trebuie sa fie pregătite acestea. Detalii de lucru se vor da în cadrul tutorialelor pentru cursul de **Termodinamică. Hidrodinamică. Dispersie**.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TEMA 1

a) Energia internă-funcție termodinamică de stare

b) Ecuația de stare Van der Waals a gazelor reale

c) Să se calculeze variația de entropie care se produce la încălzirea a 2 kmoli de apă, la presiune constantă, de la temperatura de 20 °C până la 300 °C. Se vor lua din tabele valorile căldurilor specifice şi latente pentru apă.

TEMA 2

a) Căldura redusă. Definirea entropiei

b) Fenomene de suprafață. Tensiunea superficială

c) O cantitate de hidrogen, considerat gaz real ce se supune ecuației de stare Van der Waals, având masa m, se află în starea caracterizată de parametrii (V_1, p_1, T_1) . Să se determine volumul ocupat inițial de gaz, dacă mărindu-i presiunea de patru ori, volumul şi temperatura gazului au scăzut de două ori.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Ghid de utilizare a manualului V
CAPITOLUL 1. TEMPERATURA. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII 1
1.1. Noţiuni fundamentale 1
1.2. Principiul zero al termodinamicii 10
1.3. Legile transformărilor simple ale gazului ideal 13
1.4. Ecuaţia de stare a gazului ideal 17
1.5. Termometrie. Scări termometrice 22
CAPITOLUL 2. CĂLDURA. CALORIMETRIE 31
2.1. Coeficienţi calorici. Căldura specifică. Căldura molară 32
2.2. Schimbul de căldură 36
♦2.3. Schimbul de căldură la interfaţa Pământ-atmosferă 44
2.4. Calorimetrie. Principiile calorimetriei 50
CAPITOLUL 3. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII 58
3.1. Schimbul de energie între un sistem şi mediul exterior 58
3.2. Energia internă - funcţie de stare 65
3.3. Diferite formulări ale primului principiu al termodinamicii 71
3.4. Aplicarea primului principiu al termodinamicii la gazul ideal 73
3.5. Energia internă a gazului ideal 75
3.6. Lucrul mecanic în transformările reversibile ale gazului ideal 77
3.7. Procese politrope 80
CAPITOLUL 4. AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII 83
4.1. Ciclul carnot. Teorema lui Carnot 83
4.2. Enunţuri ale principiului al doilea al termodinamicii 86
♦4.3. Temperatura termodinamică 88
4.4. Căldura redusă. Definirea entropiei 91
4.5. Procese ireversibile. Inegalitatea lui Clausius 94
4.6. Principiul al doilea al termodinamicii-principiul creşterii entropiei 96
4.7. Metode de calcul al variaţiei entropiei 99
CAPITOLUL 5. POTENŢIALE TERMODINAMICE 102
♦5.1. Metoda potenţialelor termodinamice 102
♦5. 2. Energia internă, *U(S, V)* 103
♦5.3. Entalpia, *H(S, p)* 105

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

♦5.4. Energia liberă, $F(T,V)$ 106
♦5.5. Entalpia liberă sau potențialul Gibbs, $G(T, p)$ 109
5.6. Sisteme cu număr variabil de particule. Potențialul chimic 112
5.7. Tranziții de fază. Echilibrul fazelor unei substanțe pure 114
5.8. Principiul al treilea al termodinamicii 119
CAPITOLUL 6. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZELOR 122
6.1. Structura substanței. Stări de agregare 122
♦6.2. Mărimi și unități atomice și moleculare 125
6.3. Modele de gaz ideal 128
6.4. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare a gazelor 129
6.5. Ecuația termică de stare a gazului perfect 132
6.6. Viteza termică. Experimentul lui Stern 134
6.7. Semnificația cinetică a echilibrului termic 137
6.8. Aplicații 139
6.9. Distribuția barometrică. Factorul lui Boltzmann 140
♦6.10. Distribuția moleculelor după viteze 145
CAPITOLUL 7. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE 153
7.1. Ciocniri intermoleculare 155
7.2. Drum liber mediu. Secțiune efectivă de ciocnire 157
7.3. Difuzia în gaze. Legea lui Fick 161
♦7.4. Difuzia în regim staționar. Calcularea coeficientului de difuzie 164
7.5. Conductibilitatea termică. Legea lui Fourier 167
♦7.6. Calcularea coeficientului de conductibilitate termică la gaze 169
7.7. Viscozitatea gazelor. Legea lui Newton 170
♦7.8. Calcularea coeficientului de viscozitate la gaze 174
7.9. Concordanța rezultatelor teoretice cu datele experimentale 175
♦7.10. Transportul turbulent în atmosferă 176
CAPITOLUL 8. GAZE REALE 180
8.1. Luarea în considerare a interacțiunilor moleculare 180
♦8.2. Natura forțelor de interacțiune moleculară 183
8.3. Ecuația de stare Van der Waals a gazelor reale 188
CAPITOLUL 9. STAREA LICHIDĂ 191
9.1. Proprietăți caracteristice ale lichidelor 191
♦9.2. Mișcarea termică a moleculelor în lichide. Modelul Frenkel 194
♦9.3. Principiul continuității stărilor de lichid și gaz. Ecuații de stare 197
9.4. Caracteristici volumetrice ale lichidelor 199

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

♦9.5. Capacitatea calorică a lichidelor 203
9.6. Presiunea internă în lichide 204
9.7. Fenomene de suprafață. Tensiunea superficială 207
9.8. Presiunea internă sub o suprafață de lichid curbă 212
9.9. Fenomene capilare. Ascensiunea şi depresiunea capilară 215
♦9.10. Fenomene de contact la suprafața de separație a trei medii 217
9.11. Aspecte fenomenologice privind vaporizarea 218
CAPITOLUL 10. NOȚIUNI DE BAZĂ ÎN STATICA ŞI DINAMICA FLUIDELOR 222
10.1. Caracteristici ale fluidelor 222
10.2. Statica fluidelor 229
10.3. Forța arhimedică. Plutirea corpurilor 235
10.4. Noțiuni introductive de dinamica fluidelor 236
10.5. Curgerea unidimensională. Legi de conservare 243
♦10.6. Ecuația lui Bernoulli 245
♦10.7. Ecuația impulsului 252
CAPITOLUL 11. TRANSPORTUL CONTAMINANȚILOR ÎN MEDII POROASE. DISPERSAREA 254
11.1. Difuzia contaminanților 255
11.2. Dispersarea 258
ANEXĂ 263
BIBLIOGRAFIE 264

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 1

TEMPERATURA. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

1.1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE

Fenomenele termice (studiate în cadrul termodinamicii, fizicii moleculare şi fizicii statistice) se manifestă la scară macroscopică, dar îşi au originea în existența mişcării de **agitație termică**, care este prezentă în toate corpurile, indiferent de starea de agregare. Fizica fenomenelor termice studiază procesele fizice care au loc în **sisteme macroscopice**, adică în corpuri ce conțin un număr enorm (de exemplu, de ordinul 10^{23}) de microparticule (atomi, molecule, ioni, electroni, fotoni, etc.).

În general, se pot adopta două puncte de vedere (metode) distincte pentru tratarea fenomenelor termice: un punct de vedere *macroscopic* şi unul **microscopic**. Există, prin urmare, două metode complementare de abordare a fenomenelor termice:

(a) **metoda termodinamică** şi

(b) **metoda statistică.**

În termodinamică se studiază proprietățile termice ale corpurilor (sistemelor termodinamice) din punct de vedere macroscopic, global, fără a se ține cont de structura atomică sau moleculară a sistemului respectiv. Pe de altă parte, în fizica moleculară şi fizica statistică, studierea sistemelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termodinamice porneşte de la anumite modele asupra structurii molecular-atomice a corpurilor (cum sunt modelul gazului perfect, modelul gazului real Van der Waals, modele de lichide, etc.).

Termodinamica studiază proprietăţile fizice ale unor sisteme macroscopice, urmărind stabilirea de relaţii între variaţiile **parametrilor** ce caracterizează **starea** acestora. Relaţiile care se obţin în cadrul termodinamicii se bazează pe experiment şi nu iau în considerare structura sistemelor studiate, de aceea ele au un caracter mai general, consecinţele acestora putând fi valabile pentru orice sistem macroscopic.

În expunerea legităţilor termodinamicii, de cea mai mare însemnătate este precizarea semnificaţiei terminologiei de bază utilizate.

Sistem termodinamic. Stare. Parametri de stare

Termodinamica studiază părţi macroscopice finite ale universului, numite **sisteme**. Restul universului constituie **mediul exterior.** În practică, se consideră drept mediu exterior acea parte din Univers care este mai aproapiată de sistem, permiţând exercitarea unor influenţe reciproce mai uşor decelabile.

Orice **porţiune finită** din univers (căreia i se poate atribui un interior şi un exterior), constituită dintr-un **număr foarte mare de particule** sau de **elemente constitutive** (care pot fi substanţă, radiaţie, câmp) constituie un **sistem termodinamic**. Sistemul termodinamic este separat de mediul exterior prin **pereţi** sau **suprafeţe separatoare** (ce pot fi reale sau fictive).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Separarea mintală a sistemului de studiat de restul Universului nu presupune izolarea sistemului. Termodinamica studiază cu precădere interacțiunile dintre sistem şi mediul exterior.

Interacția dintre un sistem dat şi mediul său exterior se poate realiza prin: **schimb de substanță** sau/şi prin **schimb de energie** (termică, mecanică, electromagnetică, etc.).

Din punct de vedere al interacțiunilor unui sistem cu mediul exterior, sistemele termodinamice pot fi: **izolate** (atunci când nu schimbă nici substanță şi nici energie cu mediul exterior) sau **în contact** cu exteriorul.

Sistemele care nu schimbă substanță cu mediul exterior, dar pot schimba energie, se numesc **sisteme închise**. Sistemele care realizează atât schimb de substanță, cât şi de energie cu mediul exterior, sunt **sisteme deschise**.

Sistemele izolate constituie un caz idealizat; nu există sisteme reale care să aibă pereți perfect impermeabili, atât în raport cu schimbul de substanță, cât şi cu cel de energie. Descrierea unui sistem se poate face prin precizarea proprietăților acestuia. Totalitatea proprietăților sistemului la un moment dat defineşte **starea** sistemului. Pentru o caracterizare cantitativă a stării sistemului trebuie să dispunem de o unitate de măsură, bine definită, pentru fiecare proprietate şi să putem măsura toate proprietățile sistemului.

Din cele de mai sus rezultă că un sistem este caracterizat printr-un anumit număr de mărimi, de **parametri** corespunzători proprietăților corpului.

Numim **parametri de stare** mărimile fizice care descriu starea sistemului la un moment dat (de exemplu: volumul, presiunea, temperatura,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aria suprafeței libere a unui lichid, coeficientul de tensiune superficială, etc.).

Nu toți parametrii de stare pot lua valori independente, între aceştia existând diferite relații. Numai câțiva (un număr relativ mic) dintre ei, care determină în mod univoc starea sistemului, poartă numele de **parametri independenți (coordonate de stare)**. Ceilalți sunt denumiți **parametri dependenți** (complementari); ei pot fi determinați, pe baza relațiilor presupuse cunoscute, în funcție de parametrii independenți. Împărțirea în parametri independenți şi parametri dependenți este oarecum arbitrară şi poate fi diferită de la o situație la alta. Pentru un sistem dat, alegerea parametrilor independenți constituie una dintre cele mai importante probleme, cu care începe de fapt studierea sistemului respectiv. După cum vom vedea şi în capitolele următoare, **fiecărei modalități prin care sistemul schimbă energie cu mediul exterior îi corespunde un parametru macroscopic independent**. Dacă, de exemplu, un sistem este supus unei comprimări exterioare (schimbă energie mecanică cu mediul exterior), atunci parametrul independent corespunzător este **presiunea** sau **volumul**, între cei doi existând o relație care se presupune cunoscută.

Dintr-un alt punct de vedere, parametrii de stare pot fi grupați în **parametri intensivi** şi **parametri extensivi**. Parametrii intensivi (**de forță**), ca presiunea, intensitatea câmpului electric sau a câmpului magnetic, nu depind de extensia (dimensiunea spațială) sistemului, în timp ce parametrii extensivi (**de poziție**), ca volumul, energia, depind tocmai de întinderea sistemului.

BCU "ASACHE" IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

Echilibru termodinamic

Cu toate că un sistem real nu poate fi izolat complet de mediul exterior, pentru simplificarea rezolvării unor probleme se poate presupune că sistemul este izolat. De exemplu, dacă într-un vas cilindric, închis la ambele capete, separăm printr-un perete fix două cantități de gaz (două sisteme) la presiuni diferite, valorile presiunii în cele două compartimente vor rămâne distincte, oricât timp am aştepta. Se spune că cele două sisteme sunt **izolate** unul de celălalt în ceea ce priveşte presiunea, parametru intensiv. Dacă însă peretele despărțitor devine un piston mobil fără frecare, atunci presiunile celor două sisteme se egalizează şi spunem că s-a realizat un **contact mecanic** între ele.

Aşadar, **starea de contact sau izolare a unui sistemîn raport cu alt sistem (sau cu mediul exterior) se apreciază după valoarea parametrilor intensivi**. Când un parametru intensiv al sistemului **îşi păstrează valoarea** un timp oricât de îndelungat, sistemul este **izolat** în privința acestui parametru. Când parametrul respectiv are **aceeaşi valoare în cele două sisteme (în sistem şi în mediul exterior)**, acestea se află **în contact** (mecanic, termic, electric).

Izolarea mecanică a unui sistem față de mediul exterior se realizează cu ajutorul unui înveliş nedeformabil. Un înveliş care permite modificarea stării sistemului **numai** prin efectuarea de lucru mecanic (nu şi prin schimb de căldură), se numeşte **înveliş adiabatic**. Un înveliş care permite transferul de energie termică (este transparent pentru căldură) se numeşte **înveliş diaterm**. Izolarea perfectă a unui sistem este o idealizare, o ipoteză de lucru;

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în practică nu există învelişuri perfect adiabatice sau perfect diaterme, ci doar învelişuri care aproximează cu o anumită precizie pe cele definite mai sus.

Când proprietăţile unui sistem, caracterizate prin parametrii respectivi, nu variază în timp şi nici spaţial (în diferite puncte ale sistemului, pentru parametrii intensivi), spunem că sistemul respectiv este în stare de **echilibru termodinamic**. O astfel de stare nu poate exista decât dacă şi parametrii respectivi ai mediului exterior nu variază în timp, sau dacă sistemul este **izolat**.

Se poate întâmpla ca proprietăţile (parametrii) unui sistem să varieze în timp (să fluctueze), chiar dacă aceiaşi parametri ai mediului exterior rămân constanţi, sau sistemul se află într-un înveliş izolator. Experienţa arată că, în aceste condiţii, după un timp suficient de lung, sistemul atinge o stare de echilibru termodinamic, parametrii intensivi luând aceeaşi valoare, constantă în timp, în tot cuprinsul sistemului. Această constatare mai este numită uneori şi **primul postulat al termodinamicii (principiul echilibrului)**.

O măsură a vitezei cu care un sistem scos din starea de echilibru şi lăsat liber ajunge din nou în starea de echilibru termodinamic o reprezintă **timpul de relaxare**, definit ca intervalul de timp necesar pentru ca abaterea unui parametru de stare de la valoarea de echilibru să se micşoreze de e ori (e reprezintă baza logaritmilor naturali). Altfel spus, în intervalul de timp numit timp de relaxare, deviaţia de la valoarea de echilibru a unui parametru de stare scade până la $1/e$ din valoarea sa iniţială. Acest timp variază în limite foarte largi: de la 10^{-6} secunde, timpul necesar pentru egalizarea

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

presiunii într-un gaz omogen, până la câteva ore, zile sau chiar săptămâni în cazul unor procese de difuzie în substanțe neomogene.

Stările de echilibru termodinamic sunt uşor de caracterizat din punctul de vedere al formalismului matematic, întrucât parametrii intensivi au aceeaşi valoare în tot cuprinsul sistemului. De aceea, mult timp, termodinamica a studiat numai aceste stări (**termodinamica stărilor de echilibru**), la care ne vom limita, de altfel, şi noi, pentru început.

Procese termodinamice

Dacă un sistem îşi schimbă starea, ca urmare a interacțiunii cu mediul exterior, spunem că are loc o **transformare de stare** sau un **proces**. Dacă procesul se desfăşoară în intervalul de timp (t_1, t_2), atunci starea sistemului la momentul t_1 se numeşte **stare inițială**, iar starea la momentul t_2 se numeşte **stare finală**. O stare la un moment oarecare t ($t_1<t<t_2$) este o **stare intermediară**, care poate fi de echilibru sau de neechilibru. Să luăm, ca exemplu, un gaz aflat la presiunea p_1, conținut într-un balon cu volumul V_1. Punând balonul în legătură cu un altul, vidat, gazul se va destinde şi va ocupa în final volumul V_2, ajungând la presiunea p_2. Stările inițială şi finală, de echilibru, pot fi descrise prin cei doi parametri (p_1, V_1), şi respectiv (p_2, V_2). Însă pentru a descrie o stare intermediară, de neechilibru, este necesar să cunoaştem presiunea, densitatea şi viteza gazului pentru fiecare element de volum din jurul oricărui punct situat în interiorul celor două baloane.

Un **proces reversibil** reprezintă trecerea sistemului între două stări cunoscute, atât într-un sens dat, cât şi în sens invers (prin schimbarea

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

semnului de variație al parametrilor de stare), astfel ca **sistemul să treacă de la sine prin aceleași stări intermediare de echilibru ca și în procesul direct**, dar în ordine inversă, **fără ca prin aceasta să se modifice starea corpurilor exterioare**. O astfel de transformare reprezintă o idealizare: **toate procesele care se desfășoară în sistemele macroscopice reale sunt ireversibile**. Orice stabilire a stării de echilibru constituie un exemplu de proces ireversibil. Procesele reversibile nu sunt realizabile în natură, însă ele pot fi foarte bine aproximate prin procesele reale care se desfășoară suficient de lent.

Să considerăm un gaz închis într-un cilindru prevăzut cu piston, având în starea inițială volumul V_i (delimitat de piston) și presiunea p_i (determinată de presiunea exterioară). Crescând ușor presiunea asupra pistonului, gazul va suferi o transformare trecând dintr-o stare de echilibru în alta, dar trecând prin stări de neechilibru.

Efectuând operația succesiv, în același sens, de un număr de ori, gazul ajunge, în starea finală, la volumul V_f și presiunea p_f, trecând succesiv prin stări de echilibru și stări de neechilibru. Dacă deplasările intermediare sunt foarte mici, iar numărul acestora foarte mare, atunci, la limită, toate stările intermediare pot fi considerate ca stări de echilibru, iar transformarea se numește **cvasistatică** (aproape statică).

Pentru a realiza o transformare reversibilă în sensul definiției date mai sus, trebuie să asigurăm condițiile ca stările intermediare ale sistemului în timpul transformării să difere atât de puțin de stările de echilibru, încât să poată fi considerate practic stări de echilibru. Așadar, o transformare reversibilă se poate realiza numai prin procese cvasistatice, adică orice

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transformare reversibilă este şi cvasistatică. Dar nu este valabil şi invers, întrucât nu orice transformare cvasistatică este şi reversibilă: toate procesele naturale lente, de exemplu oxidarea metalelor, descărcarea unei baterii, deşi pot fi considerate cvasistatice, sunt ireversibile.

Departajarea între procesele nestatice şi cele cvasistatice este dată de timpul de relaxare al sistemului. Dacă acesta **este mult mai mic decât intervalul de timp în care se desfăşoară procesul, atunci transformarea poate fi considerată cvasistatică.** Un exemplu este reprezentat de transformările suferite de amestecul gazos din cilindrul unui motor cu ardere internă: deşi decurg foarte repede, ele pot fi totuşi considerate, în primă aproximaţie, transformări cvasistatice, întrucât durează mult mai mult în comparaţie cu timpul de relaxare pentru uniformizarea presiunii.

Dintr-un alt punct de vedere, al coincidenţei sau nu a stării finale cu starea iniţială a sistemului, procesele (reversibile sau ireversibile) se împart în **ciclice**, respectiv neciclice (**deschise**).

În studierea transformărilor termodinamice suferite de sisteme, se utilizează reprezentările grafice sau **diagramele termodinamice**. După cum reiese din exemplele discutate mai sus, numai stările de echilibru pot fi reprezentate grafic prin valorile parametrilor ce le caracterizează. Într-o stare de neechilibru, presiunea gazului (de exemplu) are valori distincte în diferitele puncte ale sistemului, de accea nu putem reprezenta starea acestuia printr-un punct în planul *V-p*. În schimb, în cazul comprimării cvasistatice a gazului prin deplasarea foarte lentă a pistonului, fiecare stare intermediară de echilibru este determinată de valorile parametrilor *p* şi *V*. La limită, când numărul stărilor de echilibru intermediare tinde la infinit (este foarte mare),

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI FIZICĂ

punctele lor reprezentative devin foarte apropiate, formând curba ce descrie transformarea cvasistatică din starea cu parametrii (V_i, p_i), în starea cu parametrii (V_f, p_f).

1.2. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

Pentru a caracteriza fenomenele termice trebuie să introducem noțiunea de **temperatură**. Ca noțiune primară, temperatura a fost legată de senzația de cald sau rece pe care ne-o dau corpurile cu care venim în atingere. E necesar însă să se dea o definiție obiectivă temperaturii.

Să revenim la experimentul cu cele două cantități de gaz introduse într-un cilindru nedeformabil închis la capete şi conținând un piston confecționat (la fel ca şi pereții pistonului) dintr-un material izolator, care se poate mişca fără frecare. În aceste condiții, cele două sisteme (gazul din cele două compartimente) se află doar în **contact mecanic** unul cu celălalt. După cum arată experiența, dacă **presiunea** în cele două compartimente (sisteme) are aceeaşi valoare, atunci sistemele se află în **echilibru mecanic**. Nu contează dacă gazul dintr-un compartiment era inițial mai cald decât celălalt.

Să presupunem acum că peretele separator (pistonul) dintre cele două sisteme este diaterm, adică pistonul este confecționat dintr-un material bun conductor termic (o foiță subțire metalică: argint, cupru etc). Spunem că cele două sisteme sunt în **contact termic** (schimbul de energie se realizează nu prin lucru mecanic, ci numai prin căldură). În acest caz, chiar dacă

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

presiunea în cele două compartimente este aceeaşi la început, experimentul arată că pistonul se va deplasa dinspre compartimentul mai rece înspre cel mai cald, până ce se va realiza starea de echilibru termodinamic al sistemului, în care celor două subsisteme ajung în **echilibru termic** (la o presiune diferită de cea inițială). Aşadar, realizarea echilibrului termodinamic (al sistemului cu cele două compartimente) presupune atât realizarea echilibrului mecanic, cât şi a echilibrului termic al subsistemelor. Egalitatea parametrului intensiv de natură mecanică (presiunea), în cele două sisteme, este suficientă pentru a asigura echilibrul mecanic. În mod analog, pentru realizarea echilibrului termic, este necesar să aibă aceeaşi valoare un alt parametru intensiv, de natură termică, pe care îl vom numi **temperatură empirică**.

Principiul zero al termodinamicii s-a obținut ca rezultat al generalizării unui număr foarte mare de date experimentale. Se poate astfel constata că, dacă atât un sistem A cât şi un sistem B sunt în echilibru termic cu al treilea sistem C, atunci primele două sunt în echilibru termic între ele. Cu alte cuvinte, echilibrul termic are proprietatea de **tranzitivitate**. E necesar deci să existe un parametru de stare intensiv, numit temperatură empirică, prin a cărui valoare, aceeaşi în tot cuprinsul sistemului, se determină starea de echilibru termic a unui sistem izolat. Aceste constatări au condus la enunțarea **principiului zero al termodinamicii**.

a. Temperatura este o funcție univocă de stare care are aceeaşi valoare în toate părțile (subsistemele) unui sistem aflat în stare de echilibru termodinamic.

b. Echilibrul termic este tranzitiv.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste două afirmații, privind **existența temperaturii ca funcție univocă de stare și proprietatea de tranzitivitate a echilibrului termic**, sunt cunoscute și ca **postulatele termodinamicii**, iar ansamblul lor constituie **principiul zero al termodinamicii**.

Starea de echilibru termodinamic a unui sistem este complet determinată de parametrii săi de poziție (de ex. volumul gazului) **și de temperatura empirică**. Dacă parametrii de poziție (volumul unui gaz, lungimea unui fir, etc.) sunt relativ ușor de măsurat direct, în schimb temperatura nu poate fi măsurată în același mod.

Experimental s-a constatat că modificarea temperaturii unui corp, înregistrată chiar numai prin simțurile noastre, este însoțită de modificarea unor caracteristici ale corpului (volumul sau presiunea unui gaz, lungimea unui fir, rezistența electrică a unui conductor, culoarea unui corp adus la incandescență etc.). Aceasta constituie dovada existenței unei relații între temperatură și ceilalți parametri de stare ai sistemului, ceea ce ne permite să măsurăm temperatura prin intermediul altor parametri de stare. Relația existentă între parametrii de stare se numește **ecuația de stare** (termică sau calorică) și se stabilește fie pe cale experimentală, fie în cadrul fizicii statistice (teoria cinetico-moleculară a gazului ideal).

Pentru măsurarea temperaturii este necesară cunoașterea relației de dependență între temperatură și un parametru de stare convenabil ales. Cel mai comod este sa se utilizeze o relație de **dependență liniară** (deși în practică se utilizează și mărimi fizice ce depind de temperatură neliniar, dar după legi cunoscute). Notând cu X valoarea parametrului de stare direct accesibil măsurării, temperatura va fi dată de o relație de forma

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$t = aX + b,$$

în care a şi b sunt două constante ce urmează să fie determinate. Alegerea valorilor coeficienţilor a şi b este o problemă de convenţie. Constanta a determină unitatea de măsură, în timp ce constanta b fixează originea scării alese.

Vor fi prezentate ulterior câteva metode de măsurare a temperaturii şi modalităţile pentru definirea scărilor de temperatură utilizate în acest scop.

1.3. LEGILE TRANSFORMĂRILOR SIMPLE DE STARE ALE GAZULUI IDEAL

Studiind gazele prin măsurarea presiunii, volumului şi temperaturii, s-a constatat că la presiuni mici toate gazele se comportă la fel. Pentru a desemna această stare a gazelor s-a introdus noţiunea de **gaz ideal** sau **gaz perfect**. Un gaz poate fi considerat perfect atunci când între presiunea, volumul şi temperatura lui există o relaţie în care nu intră vreo constantă particulară, specifică acelui gaz. În **teoria cinetico-moleculară** (cap. 6) se precizează condiţiile de structură, la scară atomică, pe care trebuie să le îndeplinească un gaz pentru a fi considerat perfect sau ideal.

Prin măsurarea volumului, presiunii şi temperaturii unei cantităţi date de gaz în anumite condiţii particulare, s-au stabilit legile transformărilor simple ale gazelor, cunoscute sub denumirea de **legile gazului ideal**.

LOUISVILLE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legea compresibilității izoterme, sau legea Boyle-Mariotte, exprimă constanța produsului dintre presiunea şi volumul unei cantități date (masa m) de gaz la temperatură constantă,

$$pV = p_0V_0 = const. \quad (t \text{ şi } m\text{=const.}) \qquad (1.1)$$

Legea dilatării izobare, sau legea Gay-Lussac, exprimă dependența liniară a volumului unui gaz de temperatură, atunci când presiunea rămâne constantă

$$V = V_0(1+\alpha t) \qquad (p \text{ şi } m\text{=const.}). \qquad (1.2)$$

S-a notat cu V_0 volumul gazului la temperatura t=0 °C.

Legea transformării izocore (legea J. A. Charles) exprimă dependența liniară de temperatură a presiunii unui gaz, atunci când volumul este menținut constant

$$p = p_0(1+\beta t) \qquad (V \text{ şi } m\text{=const.}). \qquad (1.3.)$$

Aici p_0 reprezintă presiunea la temperatura de 0 °C.

Pentru măsurarea temperaturii t care intervine în aceste relații, se poate utiliza un termometru cu mercur sau unul cu alcool, etalonat în raport cu temperatura de topire a gheții şi cea de fierbere a apei, la presiune normală. Atribuind temperaturii de topire a gheții valoarea T_0=273,15 K se obține o scară cu un singur punct fix şi cu ajutorul relației $T(K)=t(^oC)+T_0$, **legile transformărilor simple ale gazului ideal** (1.2) şi (1.3) se scriu sub forma

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = const., \qquad (1.2')$$

respectiv

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{p}{T}=\frac{p_0}{T_0}=const. \quad (1.3')$$

Cele trei legi sunt reprezentate grafic în figura 1.1, cu mențiunea că graficele nu trec efectiv prin originea axelor de coordonate (pentru mai mare exactitate, trebuie reprezentate punctat în apropierea originii).

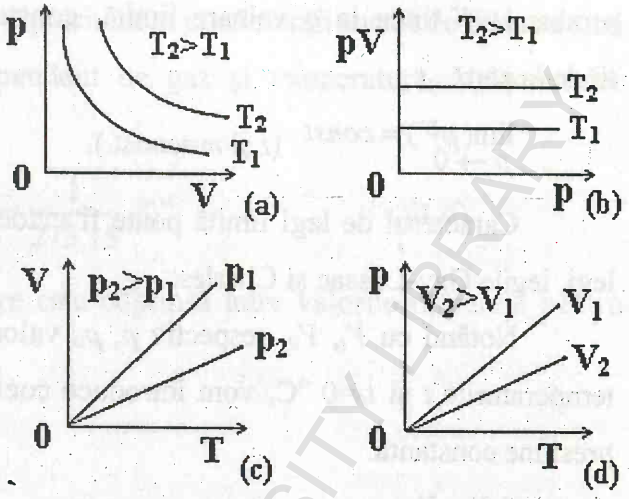


Fig. 1.1. Legile gazului ideal pentru transformările: (a) și (b)-izotermă; (c)-izobară; (d)-izocoră.

Experiențele efectuate cu diferite gaze, la diferite presiuni, au pus în evidență caracterul limită al acestor legi. Dacă ne referim la legea Boyle-Mariotte, în coordonate *V-p*, ecuația pV=const. se reprezintă printr-o hiperbolă echilateră și sunt greu de observat eventualele abateri de la această lege. În coordonate Amagat, izotermele pV=f(p) sunt drepte cu o mică pantă pozitivă sau negativă (fig. 1.2). Pe măsură ce presiunea gazului scade, toate dreptele converg spre o valoare unică, bine determinată, a produsului pV. Este evident că legea Boyle-Mariotte este un caz limită al legii compresibilității izoterme a gazelor reale.

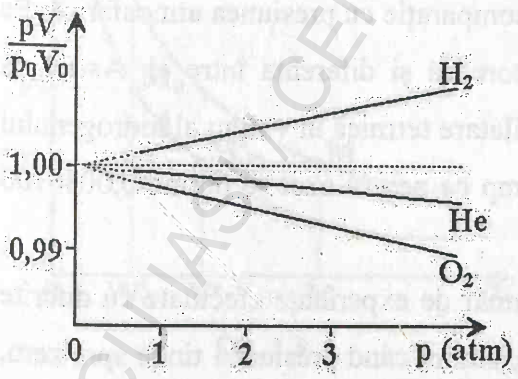


Fig. 1.2

La temperatură constantă, pentru o cantitate dată de gaz,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

produsul pV tinde la o valoare limită, constantă, când presiunea gazului tinde la zero:

$$\lim_{p \to 0}(pV) = const \quad (t \text{ şi } m\text{=const.}).$$

Caracterul de legi limită poate fi evidenţiat şi pentru celelalte două legi, legile Gay-Lussac şi Charles.

Notând cu V_t, V_0, respectiv p, p_o valorile volumului şi presiunii la temperaturile t şi t_0=0 °C, vom introduce coeficientul mediu de dilatare la presiune constantă:

$$\frac{1}{t}\frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha_0^t, \qquad (1.4)$$

precum şi coeficientul mediu de variaţie a presiunii la volum constant, între 0 °C şi t °C:

$$\frac{1}{t}\frac{p_t - p_0}{p_0} = \beta_0^t, \qquad (1.5)$$

ca variaţiile relative ale volumului şi temperaturii în jurul temperaturii de 0 °C.

La gazele reale, coeficientul α_0^t este diferit de coeficientul β_0^t, în special la presiuni mult mai mari în comparaţie cu presiunea atmosferică. Pe măsură ce scade presiunea, se micşorează şi diferenţa între ei. Astfel, la presiunea de 1 atm, coeficientul de dilatare termică în volum al hidrogenului are valoarea de 0,0036600 K^{-1}, în timp ce pentru azot se obţine 0,0036700 K^{-1}.

După cum indică un mare număr de experienţe efectuate cu diferite gaze şi la diferite presiuni iniţiale p_0, atunci când presiunea tinde spre zero,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coeficienţii medii de variaţie a presiunii şi coeficienţii medii de dilatare tind spre o aceeaşi limită, independent de gaz şi temperatură. Valoarea lor admisă în prezent este

$$\alpha_0 = \beta_0 = 0,0036609 = \frac{1}{273,15}\ \mathrm{K}^{-1} \qquad (1.6)$$

Se observă că această valoare este cuprinsă între valorile măsurate pentru hidrogen şi azot.

1.4. ECUAŢIA DE STARE A GAZULUI IDEAL

În coordonatele *V-p*, starea gazului ideal în punctul M_0 este caracterizată prin parametrii V_0, p_0 şi T_0 (fig. 1.3). Schimbarea stării acestei cantităţi de gaz, astfel încat punctul reprezentativ să ajungă în M, se poate realiza în mai multe moduri, pe mai multe căi. De exemplu, printr-o destindere izotermă până în M' şi apoi o încălzire izobară până în M, sau printr-o încălzire izobară şi apoi o destindere izotermă, sau printr-o destindere izotermă urmată de o încălzire izocoră. În scopul stabilirii ecuaţiei de stare, să urmărim primul caz, scriind legile după care se efectuează

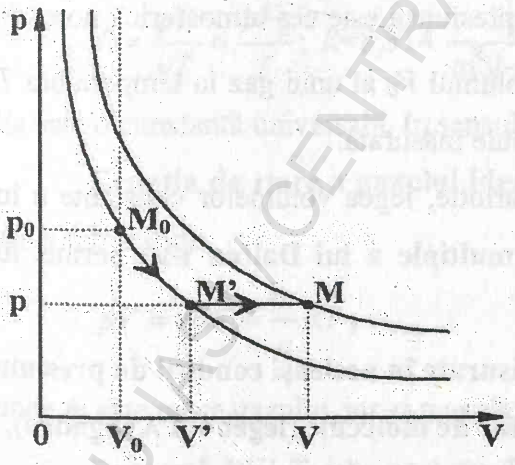


Fig. 1.3

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transformările. Pentru transformarea izotermă de la M_0 la M' scriem legea Boyle-Mariotte:

$$p_0V_0 = pV',$$

iar pentru transformarea de la M' la M scriem legea Gay-Lussac sub forma:

$$\frac{V'}{T_0} = \frac{V}{T} \quad \text{sau} \quad V = V'(1+\alpha t).$$

Eliminând pe V' între cele două relații, obținem **legea transformării generale a gazelor:**

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad \text{sau} \quad pV = p_0V_0(1+\alpha t). \qquad (1.7)$$

Mărimile V_0, p_0, T_0 (sau α) fiind constante pentru o cantitate dată de gaz, înseamnă că am obținut o relație între parametrii de stare V, p și T, ceea ce constituie **ecuația de stare a gazului ideal** (rel. 1.7).

Valorile constantelor se determină luând în considerare condițiile în care se află gazul în starea M_0. Temperatura este 0 °C, corespunzându-i temperatura absolută T_0=273,15 K, presiunea este cea atmosferică normală, p_0=760 torr=1,01325×10^5 N/m^2. Volumul V_0 al unui gaz la temperatura T_0 și presiunea p_0 este o mărime ce trebuie măsurată.

Amintim că legea Boyle-Mariotte, legea volumelor constante a lui Gay-Lussac și **legea proporțiilor multiple a lui Dalton** i-au permis lui **Avogadro să facă ipoteza** că:

volume egale de gaze distincte, măsurate în aceleași condiții de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule (legea lui Avogadro).

Prin urmare, în condiții normale, volumul molar are aceeași valoare pentru orice gaz. Într-adevăr, numeroase experiențe, efectuate cu câte un

BCU "AS" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

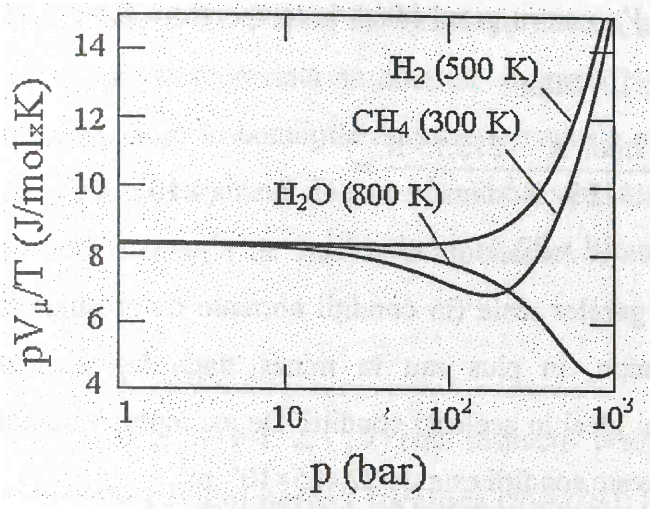


Fig. 1.4

mol din diferite gaze, au arătat că, la aceeaşi temperatură, izotermele trasate au aceeaşi ordonată în origine (fig. 1.2). Alt şir de experienţe efectuate cu un mol din gaze diferite, la diferite temperaturi, au arătat că izotermele $pV_\mu/T=f(p)$ intersectează axa ordonatelor într-un singur punct, unul şi acelaşi pentru toate gazele (fig. 1.4). Cu alte cuvinte, cantitatea pV/T pentru un mol de gaz sau $pV/\nu T$ pentru ν moli este aceeaşi pentru toate gazele, când presiunea tinde spre zero. Această cantitate se notează cu **R** şi se numeşte **constanta universală a gazelor**:

$$R=\frac{pV}{\nu T}=\frac{pV_\mu}{T};\ R=8{,}314\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}. \qquad (1.8)$$

Ea este o constantă universală, în sensul că este aceeaşi pentru toate gazele.

Ecuaţia de stare a gazului ideal (ecuaţia Clapeyron-Mendeleev) se scrie sub forma:

$$pV=\nu RT=\frac{m}{\mu}RT, \qquad (1.9)$$

unde m este masa gazului, iar μ-masa lui molară.

Raportul $PV/\nu T$ este egal cu R la orice presiune în cazul gazului ideal. Dacă determinăm pe cale experimentală valoarea lui R, putem calcula

BOJAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

valoarea volumului molar V_μ, pentru gazul ideal, la temperatura T_0=273,15 K şi presiunea p_0=1,01325×10^5 N/m^2:

$$V_{\mu 0} = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{8{,}314\ \text{Jmol}^{-1}K^{-1} \cdot 273{,}15\ \text{K}}{1.013125\times10^5\ \text{Nm}^{-2}} = \quad (1.10)$$

$$= 22{,}41\times10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot mol^{-1} = 22{,}41\ \text{m}^3 \cdot kmol^{-1}$$

Volumul molar al gazelor reale (în condiţii normale de presiune şi temperatură) diferă cu puţin, în plus sau în minus, faţă de valoarea volumului molar al gazului ideal în aceleaşi condiţii. De exemplu, volumul molar al hidrogenului în aceste condiţii este de 22,415×10^{-3} m^3.

În cazul în care sistemul studiat este constituit dintr-un amestec de gaze perfecte care nu reacţionează chimic între ele, se poate aplica **legea lui Dalton** pentru calcularea presiunii gazelor în amestec: **presiunea *p* a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale ale constituenţilor**. Presiunea parţială p_i a unui constituent format din ν_i moli, într-un amestec de gaze perfecte la volumul V, presiunea p şi temperatura T, este presiunea pe care ar avea-o acel constituent dacă cei ν_i moli ar ocupa singuri întregul spaţiu, de volum V, al amestecului la temperatura T. Pentru fiecare constituent în parte putem scrie ecuaţia de stare:

$$p_1V = \nu_1RT,\ p_2V = \nu_2RT,\ldots\ p_kV = \nu_kRT\ ,$$

Însumând aceste relaţii, obţinem ecuaţia de stare a amestecului format din numărul total ν ($\nu=\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_k$) de moli şi având presiunea egală cu suma presiunilor parţiale:

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_k = \sum_{i=1}^{k} p_i\ . \quad (1.11)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legea lui Dalton se aplică cu succes în cazul aerului atmosferic uscat. Acesta reprezintă un amestec de gaze (N_2, O_2, Ar, gaze cu pondere minoră), care, în condițiile atmosferice uzuale pot fi considerate ca ideale. Alegând ca parametri de stare presiunea (p), temperatura (T) și densitatea ($\rho=m/V$), ecuația de stare a componentei "i" a amestecului se scrie sub forma:

$$p_i = \rho_i R_i T , \qquad (1.12)$$

unde p_i, ρ_i și R_i (i=1, 2, , k) sunt respectiv presiunea parțială, densitatea și **constanta gazului perfect specifică** ($R_i=R/\mu_i$). Însumând presiunile de mai sus în conformitate cu (1.11), se ajunge la ecuația de stare a aerului uscat:

$$p = \rho_a R_a T , \qquad (1.13)$$

unde ρ_a este densitatea acestuia, cu $R_a=R/\mu_a$=287 J/kg·K. Aici μ_a reprezintă masa molară a amestecului-aer, determinată de ponderea componentelor în aer, prin relația:

$$\mu_a = \frac{1}{\sum_i P_{m,i}/\mu_i} = \sum_i P_{v,i}\mu_i , \qquad (1.14)$$

în care $P_{m,i}=m_i/m$ și $P_{v,i}=V_i/V$ notează respectiv concentrația masică și cea volumică a componentei "i".

Pe lângă **ecuația de stare termică** discutată mai sus, există și o **ecuație de stare calorică** în care intervine energia internă a sistemului. **În cazul gazului ideal**, această ecuație exprimă faptul că **energia internă depinde numai de temperatură**, fiind independentă de volum. Problema va fi discutată atunci când vom vorbi mai pe larg despre energia internă.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.5. TERMOMETRIE. SCĂRI TERMOMETRICE

Măsurarea temperaturii se bazează pe relaţiile existente între temperatură şi alte proprietăţi ale corpurilor, accesibile direct măsurării. Cele mai răspândite termometre se bazează pe dilatarea corpurilor, variaţia rezistenţei electrice, variaţia tensiunii electromotoare a termocuplurilor sau pe modificările în radiaţia emisă de corpurile incandescente. Pentru construirea unui termometru trebuie să alegem o **substanţă termometrică** şi o **mărime termometrică**, adică un parametru de stare ce depinde de temperatură printr-o relaţie cunoscută, cel mai convenabil liniară. Unitatea de măsură se stabileşte prin alegerea unor fenomene uşor reproductibile, cărora li se atribuie o anumită valoare a temperaturii. Calitatea unui termometru se apreciază prin caracteristicile sale: **sensibilitatea**, acurateţea şi reproductibilitatea. Alegerea unui anumit tip de termometru este dictată de condiţiile concrete în care urmează să fie utilizat.

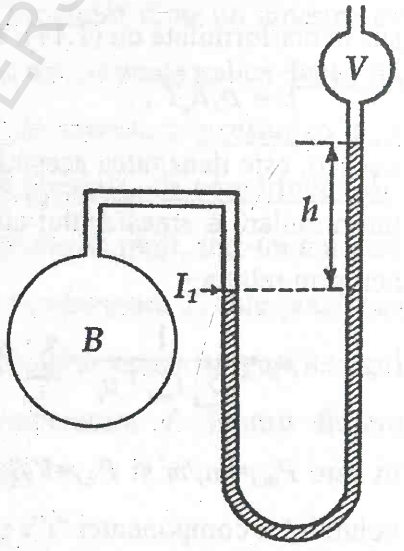


Fig. 1.5

Termometrul cu gaz, prezentat schematic în figura 1.5, este format dintr-un balon B ce conţine gazul de studiat şi un tub în formă de U (din cauciuc) ce conţine mercur. Braţul din dreapta al aparatului este mobil, putându-se deplasa în sus sau în jos pe o riglă gradată. Balonul B poate avea

BCU MSI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diferite forme şi diferite sisteme de a păstra gazul la acelaşi volum. În general acest balon se introduce intr-un alt vas care permite termostatarea (adică menţinerea lui la o anumită temperatură constantă). Păstrând volumul gazului din B constant (de exemplu până la indicele I_1), ceea ce se poate realiza prin ridicarea sau coborârea vasului V, presiunea gazului este dată de suma dintre presiunea atmosferică şi presiunea determinată prin diferenţa de nivel *h* între coloanele de mercur din cele două ramuri (fig. 1.5). Aplicând legea transformării izocore (relaţia 1.3), se obţine o relaţie de dependenţă liniară între temperatură şi presiunea gazului din B, care este menţinut la volum constant. Aşadar, temperatura gazului poate fi aflată măsurând presiunea corespunzătoare a gazului din B (care se menţine în termostat la aceeaşi temperatură cu un alt corp sau un termometru ce trebuie etalonat). Gazul pe care-l utilizează termometrul cu gaz este hidrogenul între -200 °C şi +300 °C, azotul la temperaturi înalte şi heliul la temperaturi joase, putându-se atinge chiar 1,4 K dacă se lucrează la presiuni reduse (12 torr la 0 °C). Măsurările comportă un număr însemnat de corecţii, iar determinările se efectuează numai în laboratoare specializate, termometrul cu gaz fiind utilizat pentru etalonarea altor tipuri de termometre.

Termometrele cu lichid (pentan, alcool, mercur) se utilizează între -200 °C şi +600 °C, limitele fiind impuse de solidificarea lichidului, pe de o parte şi de topirea sticlei, pe de altă parte.

Termometrele cu rezistor se bazează pe fenomenul de creştere liniară a rezistenţei electrice a metalelor odată cu creşterea temperaturii. Cel mai des folosit este termometrul cu platină, utilizat într-un interval larg de

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

temperaturi (10 K-1300 K), cu care se asigură o bună reproductibilitate şi o sensibilitate ridicată. Se folosesc şi alte metale pure, mai rar aliaje.

Termometrele cu semiconductori (sau **termistoarele**) se bazează pe scăderea cu temperatura a rezistenței electrice a semiconductorilor, în general după o lege exponențială. Aceste termometre sunt mult mai sensibile decât cele cu fire metalice, însă domeniul de temperaturi în care pot fi utilizate este mai îngust şi cu sensibilități diferite. Pentru temperaturi joase, sub 20 K, se utilizează termometre cu plumb, carbon sau germaniu.

Termocuplurile sau **termometrele termoelectrice** au o largă răspândire, mai ales pentru măsurarea diferențelor de temperatură. Două fire din metale diferite, sudate la capete, formează un termocuplu. Tensiunea electromotoare care apare în circuit când între cele două suduri se menține o diferență de temperatură este aproximativ proporțională cu diferența de temperatură. Termometrele termoelectrice au marele avantaj că permit măsurarea cu precizie a unor diferențe mici de temperatură, dar pentru măsurarea temperaturii unui corp este necesară utilizarea unui termostat în care să se afle sudura de referință.

Pirometrele optice sunt destinate măsurării temperaturilor înalte şi se bazează pe legile radiației corpului negru. Etalonarea se face în raport cu temperatura de solidificare a aurului, punct fix stabilit cu ajutorul termometrului cu gaz. Un pirometru monocromatic simplu este cel bazat pe fenomenul de dispariție a imaginii filamentului unui bec cu incandescență când este suprapusă peste imaginea unui corp incandescent. Un sistem de lentile ne permite să privim în acelaşi timp imaginea corpului incandescent 0 (fig. 1.6), a cărui temperatură dorim să o măsurăm, suprapusă cu

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

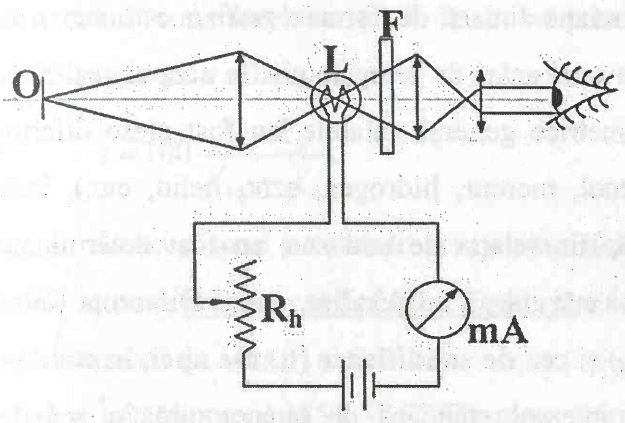


Fig. 1.6

filamentul incandescent L, încălzit prin stabilirea unui curent electric. Dacă inițial filamentul este la o temperatură mai joasă, el apare negru pe un fond luminos. Mărind intensitatea curentului prin filament, la un moment dat imaginea filamentului dispare, nu mai poate fi distinsă. Curba de etalonare trasată pentru un anumit filtru F, ne dă temperatura corpului 0 în funcție de intensitatea curentului prin filament. Un pirometru optic de calitate superioară permite măsurarea unor temperaturi de ordinul a 2000 °C cu o eroare de numai 3-5 °C.

Măsurarea temperaturilor foarte joase întâmpină serioase dificultăți. Mijlocul cel mai la îndemână, până la 0,3 K, îl constituie măsurarea tensiunii vaporilor de heliu, în timp ce la temperaturi mai joase se utilizează demagnetizarea adiabatică a unor săruri paramagnetice, aceasta fiind totodată şi metoda de obținere a temperaturilor foarte joase.

Scări termometrice. puncte fixe

Toate termometrele descrise mai sus permit indicarea egalității temperaturii a două corpuri sau constanța temperaturii unui corp. Măsurarea temperaturii presupune cunoaşterea relației între temperatura *t* şi mărimea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termometrică aleasă, X. O relație liniară de forma $t=aX+b$ este cea mai avantajoasă pentru stabilirea unei scări de temperaturi. În scopul realizării practice a unei scări termometrice general valabile, au fost alese diferite substanțe termometrice (alcool, mercur, hidrogen, azot, heliu, etc.), însă valorile constantelor a și b, din relația de mai sus, au fost determinate utilizând substanța cu cea mai largă răspândire, apa. Diferența între **temperatura de fierbere** (t_f) și cea **de solidificare** (t_s) **ale apei**, în condiții normale, a fost aleasă ca interval standard de temperatură în **scările empirice de temperatură** (definite pe baza experimentelor).

Gradul Celsius, unitatea de măsură, a fost ales ca fiind a suta parte din acest interval, construindu-se astfel scara centezimală sau **scara Celsius**, denumită astfel în memoria suedezului Celsius (1701-1744). În această scară, temperatura de solidificare a apei se consideră egală cu zero, t_s=0 °C, iar temperatura de fierbere, t_f=100 °C. În scara Fahrenheit, cele două temperaturi au fost alese t_s=32 °F și t_f=212 °F, iar în scara Réaumur, t_s=0 °R și t_f=80 °R.

Se poate deduce ușor relația între temperaturile măsurate in aceste scări empirice:

$$\frac{t(^oC)}{100}=\frac{t(^oR)}{80}=\frac{t(^oF)-32}{180}.$$

Alegând cele două puncte fixe în scara Celsius și măsurând valorile corespunzătoare, X_0 și X_{100}, ale mărimii termometrice alese (lungimea coloanei de mercur, presiunea gazului la volum constant, rezistența firului de platină, etc.), obținem trei ecuații: $t=aX+b$; $0=aX_0+b$ și $100=aX_{100}+b$.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Eliminând constantele *a* şi *b* între cele trei ecuaţii, putem determina temperatura prin relaţia

$$t = 100\frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}. \qquad (1.15)$$

În acest mod s-a stabilit **scara empirică Celsius** de temperaturi care a stat la baza **scării practice internaţionale**, adoptate în 1927 de Comitetul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi.

Încă din anul 1854, W.T. Thomson (lord Kelvin, 1824-1907) a arătat că alegerea a două puncte fixe este o problemă convenţională, necesară pentru termometria practică şi acceptabilă pentru acel stadiu de dezvoltare a ştiinţei, dar pentru scopuri teoretice trebuie să se stabilească o scară cu un singur punct fix. În anul 1954, a 10-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi a hotărât introducerea **scării absolute de temperaturi**, alegând ca punct fix temperatura **punctului triplu al apei** şi ca unitate de măsură **Kelvinul** (K). Prin scară absolută înţelegem o scară care este independentă de proprietăţile vreunei substanţe oarecare. Definirea şi realizarea ei în practică vor fi discutate în paginile următoare.

Scara termodinamică, în care raportul a două temperaturi este egal cu raportul cantităţilor de căldură schimbate de sistem cu două surse de căldură ce permit funcţionarea unui motor termic reversibil (ideal), va fi prezenttată cu ocazia expunerii principiului al doilea al termodinamicii (cap. 4).

Dacă în relaţia dintre temperatură şi mărimea termometrică alegem constanta *b* egală cu zero, ecuaţia devine $T=aX$ şi ţinând cont de valorile

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corespunzătoare punctului triplu al apei, $T_{tr}=aX_{tr}$, putem să determinăm temperatura în raport cu un singur punct fix:

$$T=\frac{X}{X_{tr}}T_{tr}. \qquad (1.16)$$

Temperatura punctului triplu al apei este temperatura la care gheața, apa lichidă şi vaporii săi coexistă în stare de echilibru. Această temperatură se poate măsura cu o eroare de $\pm 10^{-4}$ °C, în timp ce temperatura de topire a gheții se măsoară cu o eroare de $\pm 2\times 10^{-4}$ °C, iar temperatura de fierbere a apei cu o eroare minimă de $\pm 2\times 10^{-3}$ °C. **Starea triplă a apei este bine determinată şi se obține la presiunea de 4,58 torr.** Valoarea acestei temperaturi s-a ales $\underline{T_{tr}=273,15\ K}$ (Kelvinul fiind unitatea de măsură), cu scopul de a nu afecta cu nimic scara practică internațională utilizată în toate laboratoarele din lume. În această scară, temperatura de topire a gheții este de 273,15 K, iar temperatura de fierbere a apei este de 373,15 K. Deci **gradul Celsius, ca interval de temperatură, este egal cu Kelvinul.**

Pe baza legilor gazului ideal s-a stabilit **scara normală de temperaturi**, alegându-se ca substanță termometrică hidrogenul, păstrându-se ca unitate de temperatură gradul Celsius şi convenindu-se ca termometrul cu gaz utilizat să funcționeze la volum constant. Măsurând presiunea gazului p_{100} la temperatura de fierbere T_{100} a apei şi presiunea p_0 la temperatura de topire a gheții T_0, din relațiile

$$\frac{p}{T}=\frac{p_0}{T_0}=\frac{p_{100}}{T_{100}} \text{ şi } T_{100}-T_0=100,$$

rezultă formula după care se calculează temperatura T_0 a gazului la presiunea p:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T_g = \frac{100 \cdot p}{p_{100} - p_0}. \qquad (1.17).$$

Această relație este valabilă pentru orice valoare a presiunii p_0, dar scara normală de temperaturi se definește pentru p_0=1 atm.

Temperatura T_g definită prin relația (1.17) nu este o temperatură absolută, întrucât depinde de substanța termometrică (hidrogen sau heliu) și de presiunea inițială p_0. Înlăturarea acestor neajunsuri se face prin trecere la limită. Făcând presiunea p_0 să tindă spre zero, gazul tinde spre starea lui ideală și astfel vom defini o **scară absolută de temperaturi**, independentă de natura gazului. Alegând ca reper nu temperatura de topire a gheții, ci temperatura punctului triplu al apei, temperatura este dată de relația:

$$T = \frac{p}{p_{tr}} T_{tr}. \qquad (1.18)$$

Scara extrapolată a gazului ideal, în care temperatura este definită prin relația

$$T = 273{,}16\ \mathrm{K} \cdot \lim_{p \to 0} (p / p_{tr}), \qquad (1.19)$$

este identică cu scara absolută de temperaturi, în tot intervalul de temperaturi în care se poate utiliza un termometru cu gaz. Folosirea termometrelor cu gaz în practică este imposibilă în afara laboratoarelor specializate, unde se utilizează pentru determinarea cu mare precizie a punctelor fixe, a reperelor termometrice. Se impune stabilirea unor procedee de măsurare a temperaturii cu o precizie suficient de bună și utilizabile în practica de laborator sau industrială. Pentru aceasta, Conferințele Generale de Măsuri și Greutăți au ales termometrele corespunzătoare, fixând pentru fiecare domeniu de temperatură și condițiile de utilizare. Domeniile sunt

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

determinate (delimitate) prin două puncte fixe primare şi între ele se precizează formula la interpolare, astfel încât fiecare termometru să indice o temperatură cât mai apropiată de temperatura absolută definită prin scara gazului ideal. Prin această precizare a aparatelor şi metodelor de determinare (de măsurare) a temperaturii, se defineşte **Scara Practică Internaţională de Temperatură** (1968). Valorile punctelor fixe termometrice sunt indicate în tabelul 1.1.

TABELUL 1.1. Puncte fixe termometrice

Starea sistemului	Temperatura	
	°C	K
Temperatura punctului triplu al apei (la 4,58 torr)	0,01	273,16
Temperatura punctului triplu al hidrogenului	-259,34	13,81
Temperatura de fierbere a hidrogenului	-252,87	20,28
Temperatura punctului triplu al oxigenului	-218,789	54,361
Temperatura de fierbere a oxigenului	-182,962	90,188
Temperatura de fierbere a apei	100	373,15
Temperatura de solidificare a staniului	231,9681	505,1181
Temperatura de solidificare a zincului	419,58	692,73
Temperatura de solidificare a argintului	961,93	1235,08
Temperatura de solidificare a aurului	1064,43	1337,58
Temperatura de fierbere a heliului	-268,935	4,215
Temperatura de fierbere a azotului	-195,802	77,348
Temperatura de solidificare a mercurului	-38,862	234,288
Temperatura de îngheţare a apei	0	273,15
Temperatura de solidificare a stibiului	631,74	903,89
Temperatura de solidificare a platinei	1772	2045
Temperatura de solidificare a iridiului	2447	2720
Temperatura de solidificare a wolframului	3387	3660

Observaţie: Toate temperaturile (cu excepţia punctelor triple) sunt măsurate la presiunea atmosferică normală (101325 N/m^2).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 2

CĂLDURA. CALORIMETRIE

Experimental se poate constata că două corpuri cu temperaturi inițiale diferite, puse în contact şi izolate de mediul exterior ajung, după un timp suficient de lung, la aceeaşi temperatură, în stare de echilibru termic (**primul postulat al termodinamicii**). Corpul a cărui temperatură a scăzut spunem că a cedat căldură celuilalt corp, a cărui temperatură a crescut. Astfel a fost introdusă noțiunea de căldură, considerând că scăderea sau creşterea temperaturii unui corp este însoțită de un schimb de energie-**căldură**. S-a admis existența unui "fluid", a ceva numit căldură, care se transmite de la un corp la altul, dar nu se putea spune nimic despre natura ei. Acest "fluid" era considerat "nedistructibil", dar încălzirea corpurilor prin frecare a arătat că putea fi şi "creat". Astfel s-a ajuns la formularea primului principiu al termodinamicii.

Expresia "cantitate de căldură" are sens numai în cazul când vorbim despre un transfer de energie. Nu se poate spune că un anumit sistem conține o anumită cantitate de căldură. După ce un corp a fost încălzit, nu se poate şti cum a fost încălzit: prin schimb de energie sub formă de căldură sau de lucru mecanic.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.1. COEFICIENȚI CALORICI. CĂLDURA SPECIFICĂ. CĂLDURA MOLARĂ

Transmițând căldură unui corp de masă M, aflat la temperatura t_0, observăm creşterea temperaturii acestuia până la valoarea t. Dacă în interiorul corpului nu au loc şi alte procese care să conducă la absorbția sau eliberarea de căldură, putem aprecia intuitiv că între căldura cedată corpului şi diferența de temperatură (t-t_0) există o relație de proporționalitate. Este de aşteptat, în acelaşi timp, ca pentru aceeaşi cantitate de căldură transmisă, variația de temperatură să depindă de masa M şi de natura corpului încălzit. Rezumând cele de mai sus, putem scrie relația:

$$Q = Mc(t_2 - t_1)\,. \tag{2.1}$$

în care Q reprezintă căldura care, transmisă corpului de masă M, îi ridică temperatura de la t_1 la t_2, iar c este **căldura specifică** a corpului, o caracteristică de material. Căldura este numeric egală cu **cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi un kilogram din substanța respectivă cu un grad**. Întrucât, aşa cum arată experimentele, valoarea căldurii specifice depinde de temperatură, pentru intervale mai largi de temperatură se introduce căldura specifică medie pe intervalul respectiv:

$$\overline{c} = \frac{1}{M}\frac{Q}{t_2 - t_1}\,. \tag{2.2}$$

Căldura specifică la o temperatură dată se obține îngustând intervalul de temperatură până la o valoare infinitezimală în jurul acelei temperaturi:

$$c = \frac{1}{M}\frac{\delta Q}{dt}\,. \tag{2.3}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin δQ se înțelege o cantitate de căldură elementară care, transmisă unui corp cu masa M, aflat la temperatura t, determină o creştere infinezimală a temperaturii sale, dt. Produsul $M \cdot c$ din relația (2.1) se numeşte **capacitate calorică a corpului** sau **echivalentul în apă** al corpului respectiv (este numeric egal cu masa apei care absoarbe aceeaşi căldură pentru a se încălzi în acelaşi interval de temperatură, dacă se consideră **căldura specifică a apei egală cu unitatea**).

Uneori este avantajos să ne referim nu la masa substanței, ci la numărul de particule sau la numărul de moli conținut în corpul ce urmează să fie încălzit. În acest caz se defineşte **căldura molară**, C, egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol de substanță:

$$C = \frac{1}{\nu}\frac{\delta Q}{dt} = c \cdot \frac{M}{\nu} = \mu \cdot c . \qquad (2.4)$$

Definiția molului, unitatea de cantitate de substanță în Sistemul Internațional de Unități (SI), va fi dată în capitolul 6.

Căldura transmisă unui corp serveşte la ridicarea temperaturii acestuia dar, prin dilatarea termică, şi la efectuarea unui lucru mecanic asupra mediului exterior. De aceea se face distincție între **căldura specifică la volum constant**, c_V, şi **căldura specifică la presiune constantă**, c_p, prin intermediul unor indici care marchează condițiile în care a avut loc schimbul de căldură.

Când unui sistem i se transmite căldura δQ, fără a i se impune vreo condiție (proces izocor, izobar etc.), el îşi modifică toți parametrii de stare:

BCU IAŞI COLECTIA UNIVERSITY LIBRARY

presiunea cu *dp*, volumul cu *dV* şi temperatura cu *dT*. O astfel de tranziţie ar putea fi reprezentată ca în figura 2.1, între punctele figurative M şi N.

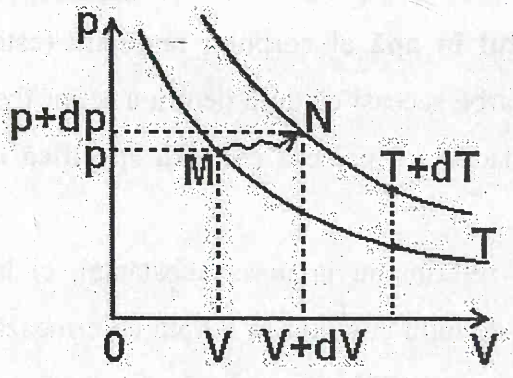


Fig. 2.1

Cantitatea elementară de căldură transmisă sistemului se poate exprima ca funcţie de variaţia a numai doi dintre parametrii de stare, variaţia celui de al treilea fiind determinată de ecuaţia de stare a sistemului. Ca urmare, aceeaşi cantitate de căldură poate fi exprimată în trei moduri diferite:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \nu C_V dT + \nu\lambda_V dV \\ \delta Q &= \nu C_p dT + \nu\lambda_p dV \\ \delta Q &= \nu k dp + \nu l dV \end{aligned} \quad . \qquad (2.5)$$

În aceste relaţii am introdus pe lângă **căldurile molare** C_V şi C_p, încă patru **coeficienţi calorici:** λ_V, λ_p, k şi l, care au semnificaţia unor **călduri latente molare**. Definiţia fiecăruia rezultă chiar din relaţiile (2.5). La temperatură constantă, punând dT=0 în primele două relaţii, se obţine:

$$\nu\lambda_V = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T \text{ şi } \nu\lambda_p = \left(\frac{\delta Q}{dp}\right)_T .$$

Din a treia relaţie se deduc în acelaşi mod, ecuaţiile:

$$\nu k = \left(\frac{\delta Q}{dp}\right)_V \text{ şi } \nu l = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_p ,$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dacă volumul (dV=0), respectiv presiunea (dp=0) sunt constante. Cu ajutorul unor relații termodinamice (cap. 5), acești coeficienți pot fi calculați dacă se cunoaște ecuația de stare a sistemului.

Căldura absorbită sau degajată în cursul unei transformări la presiune și temperatură constante, luată pentru unitatea de masă, se numește **căldură latentă specifică** (λ) și putem scrie $Q = M \cdot \lambda$. Căldura latentă, specifică sau molară, reprezintă o caracteristică a fiecărei substanțe și depinde de procesul prin care se realizează încălzirea sau răcirea corpului.

Pe baza relației (2.1) putem stabili unitatea de măsură pentru cantitatea de căldură, dacă precizăm valoarea masei (M=1 kg) și natura corpului, adică valoarea lui c, iar variația de temperatură se alege egală cu unitatea (1 °C). Înainte de a se fi enunțat primul principiu al termodinamicii, prin care s-a stabilit echivalența dintre căldură și lucru mecanic, s-a convenit ca valoarea căldurii specifice a apei să fie considerată o unitate și astfel s-a definit **caloria. Caloria (kilocaloria) este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram (kilogram) de apă distilată de la 14,5 °C la 15,5 °C, sub presiunea normală.** Precizarea intervalului de temperatură este necesară întrucât căldura specifică, inclusiv aceea a apei, variază cu temperatura (așa ca în fig. 2.2). Dacă ne mulțumim cu o precizie de 1 % în definiția caloriei, putem alege intervalul de temperatură între 1 °C și

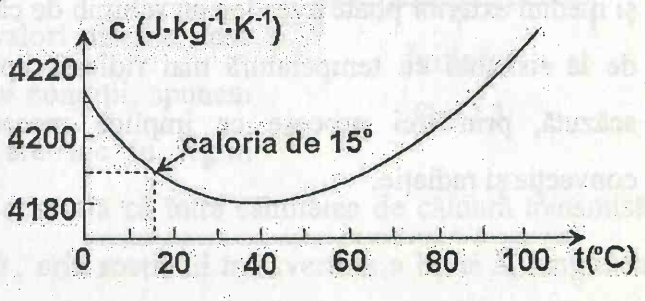


Fig. 2.2

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

100 °C, dar pentru o precizie de 0,1 % trebuie să ne limităm la un interval mai îngust.

Trecerea de la **calorie**, unitate tolerată, la **joule**, unitatea de măsură pentru energie în SI, se face prin intermediul **echivalentului mecanic al caloriei**, adică valoarea unei calorii exprimate în jouli. Determinarea acestui raport a constituit obiectul unui întreg şir de experienţe efectuate de J. P. Joule (1843), care au confirmat ideile lui J. Robert Mayer (1842) privind echivalenţa căldurii cu lucrul mecanic. Printre alţi fizicieni care s-au preocupat de stabilirea unei valori cât mai exacte a raportului dintre **calorie** şi **joule** se numără şi **fizicianul român C. Miculescu** (1891), care a utilizat o metodă de zero. Valoarea găsită de Miculescu, o medie a 31 de măsurători, este foarte apropiată de valoarea actuală admisă: 4186,8 J/kcal, cu o eroare relativă de 5×10^{-5}.

2.2. SCHIMBUL DE CĂLDURĂ

Între un sistem termodinamic (ce nu se află într-un înveliş adiabatic) şi mediul exterior poate avea loc un schimb de căldură, transferul făcându-se de la sistemul cu temperatură mai ridicată spre cel cu temperatura mai scăzută, prin trei procese ce implică mecanisme diferite: conducţie, convecţie şi radiaţie.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbul de căldură prin conducție

Din practica zilnică ne este cunoscut faptul că putem ține în mână o bucată de lemn scurtă care arde la un capăt, dar o bucată de fier înroşită la un capăt poate fi ținută în mână, de celălalt capăt, numai dacă este suficient de lungă. Dacă vergeaua metalică e scurtă şi o introducem cu un capăt în flacără, constatăm că şi celălalt capăt se încălzeşte, o simțim din ce în ce mai fierbinte, deşi este în afara flăcării. Procesul prin care căldura ajunge la capătul pe care îl ținem în mână se numeşte **conducție termică**. Atomii din capătul vergelei metalice care se află în flacără au o energie de agitație termică mai mare în comparație cu ceilalți şi aceasta se transmite din aproape în aproape atomilor vecini, până la capătul celălalt al vergelei.

Să considerăm o bară de lungime l, ale cărei capete sunt menținute la temperaturi diferite, $T_2 > T_1$ (fig. 2.3).

Suprafața laterală a barei fiind acoperită cu un strat din material izolator, transmiterea căldurii are loc numai longitudinal (de-a lungul barei). Temperaturile T_1 şi T_2 fiind menținute constante, temperaturile intermediare pe toată lungimea barei vor avea valori diferite, însă constante în timp. În aceste condiții, spunem că transferul de căldură are loc în regim staționar. Experimental se constată că între cantitatea de căldură transmisă în unitatea de timp, $\delta Q / dt$, aria secțiunii transversale a barei S, lungimea barei l şi diferența de temperatură $(T_2 - T_1)$ există relația:

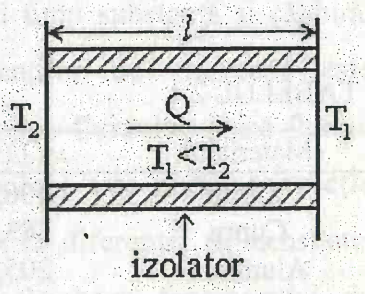


Fig. 2.3

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\delta Q}{dt} = \dot{Q} = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l} S, \qquad (2.6)$$

în care constanta κ este specifică fiecărei substanțe şi se numeşte **conductivitate termică** a substanței. Relația de mai sus exprimă **legea lui Fourier**. Dacă materialul prin care are loc propagarea căldurii nu este o bară cu secțiune constantă ci o placă, sau are o altă formă oarecare, atunci relația (2.6) se poate scrie:

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx} S, \qquad (2.7)$$

unde dT este diferența de temperatură între două plane, perpendiculare pe axa X, la distanța dx unul de altul. Semnul minus exprimă faptul că transferul de căldură se face din regiunea cu temperatura mai ridicată spre aceea cu temperatura mai mică, în sensul pozitiv al lui X dacă temperatura descreşte în acest sens. În sistemul internațional de unități, unitatea de măsură pentru căldură este aceeaşi ca pentru energie (joule), iar unitatea pentru constanta κ, aşa cum rezultă din relația (2.7), este 1 J/(m·s·K).

TABELUL 2.1

Materialul	κ (J/(m·s·K)	Materialul	κ (J/(m·s·K)
Argint	406,0000	Sticlă	0,8000
Cupru	383,0000	Cărămidă roşie	0,6000
Aluminiu	205,0000	Cărămidă izolatoare	0,1500
Oțel	50	Lemn	0,12-0,04
Gheață	1,6	Plută	0,0400
Beton	0,8	Aer	0,0240

Conductivitatea termică diferă apreciabil de la un material la altul (tabelul 2.1) şi creşte foarte puțin odată cu temperatura. În general vorbind,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

metalele sunt cele mai bune conducătoare de căldură, iar gazele au conductivitatea termică cea mai scăzută.

Schimbul de caldură prin convecție

Conductivitatea termică a lichidelor şi mai ales a gazelor, având valori mici, transmiterea căldurii prin aceste medii se face foarte lent. Într-adevăr, aerul închis între două geamuri constituie un bun izolator termic. Deşi ne aşteptăm ca încălzirea lichidelor şi gazelor să se facă foarte greu, în realitate procesul de încălzire a fluidelor decurge ceva mai repede, întrucât pe lângă fenomenul de conducție mai apare şi fenomenul de **convecție**. Aerul dintr-o cameră venind în contact cu radiatorul (sau soba) se încălzeşte şi devenind mai puțin dens se ridică, făcând loc aerului rece, care se va încălzi la rândul lui în contact cu radiatorul. Acelaşi fenomen are loc şi în orice lichid pus într-un vas şi încălzit în partea de jos. Prin formarea curenților de convecție se transportă în acelaşi timp substanță şi căldură. Favorizarea sau împiedicarea formării curenților de convecție este determinată de condițiile în care are loc încălzirea fluidului. Dacă fluidul încălzit este pus în mişcare cu o pompă, procesul este numit **convecție forțată**; dacă circulația fluidului se face datorită diferenței de densitate, atunci **convecția** este **naturală** sau **liberă**. Pe baza fenomenului de convecție se explică tirajul coşurilor, circulația apei în instalațiile de încălzire fără pompe, etc.

Pentru schimbul de căldură prin convecție nu există o ecuație atât de simplă şi generală ca în cazul conducției. Teoria matematică se face pentru

BCU ARISTOTEL UNIVERSITY LIBRARY

cazuri concrete, pentru diferite forme geometrice şi anumite poziţii ale corpurilor calde cu care vine în contact fluidul.

Căldura transmisă prin convecţie în unitate de timp este dată de relaţia :

$$\dot{Q} = h \cdot S \cdot \Delta T , \qquad (2.8)$$

în care S este aria suprafeţei prin care se face transferul, iar ΔT este diferenţa de temperatură între suprafaţa încălzită şi corpul principal al fluidului. **Coeficientul de convecţie *h* este o mărime ce depinde de: forma şi poziţia suprafeţei, natura şi caracteristicile fluidului, mişcarea fluidului (laminară sau turbulentă)**, etc.

Schimbul de caldură prin radiaţie termică

Pământul primeşte de la Soare, în timp de un an, energia enormă de 10^{25} J, ceea ce reprezintă mai mult decât energia care s-ar obţine prin arderea tuturor rezervelor de cărbune ale globului terestru. Această energie provine de la Soare sub formă de unde electromagnetice care străbat spaţiul vid interplanetar, deci se transmite prin **radiaţie**.

Energia solară produce vânturile, evaporă apa mărilor şi prin ploi alimentează râurile, determină fenomenul de fotositeză prin care se produce substanţa organică, dar poate fi utilizată şi în alte scopuri, după ce este transformată în energie electrică cu ajutorul bateriilor solare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

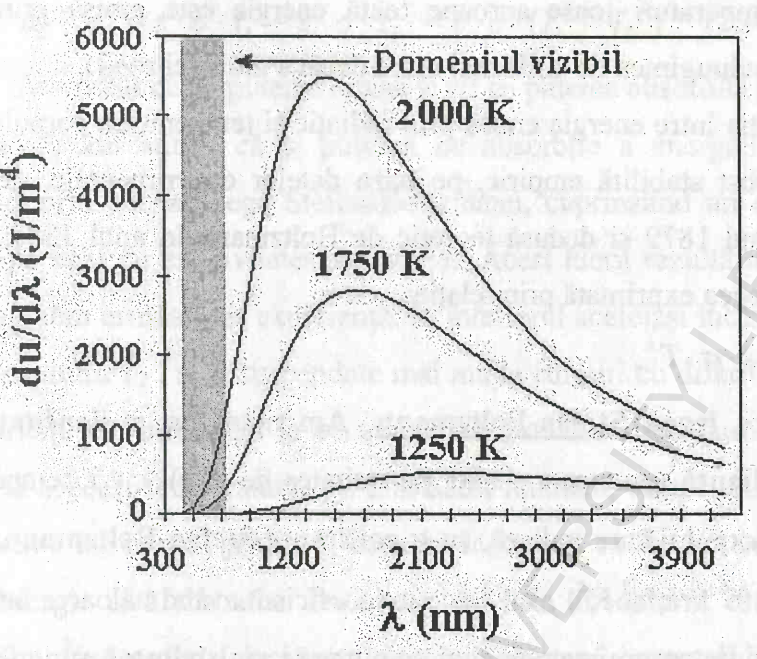


Fig. 2.4. Densitatea spectrală de energie a corpului absolut negru la diferite temperaturi.

De fapt, de la orice corp încălzit, energia se transmite corpurilor din jur şi prin radiaţie. **Energia radiantă emisă de pe o suprafaţă (cu aria de o) unitate a unui corp în timp de o secundă** depinde de temperatura corpului, dar şi de natura suprafeţei. **Cu creşterea temperaturii corpului puterea radiantă creşte foarte repede, iar maximul acesteia se deplasează spre lungimi de undă mai mici** (fig. 2.4). De exemplu, puterea radiată de un centimetru pătrat din suprafaţa unui bloc de cupru este 0,03 W la 100 °C, 0,54 W la 500 °C şi 4 W la 1000 °C. Evident că şi distribuţia pe lungimi de undă se schimbă cu creşterea temperaturii. **Puterea radiantă totală la o anumită temperatură este proporţională cu aria cuprinsă între curba de distribuţie la acea temperatură şi axa orizontală** (fig.

BOUMEDIENE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4). La temperaturi joase aproape toată energia este emisă prin unde infraroşii (cu lungimea de undă mai mare decât a radiaţiei roşii).

Relaţia între energia emisă prin radiaţie şi temperatura corpului care o emite a fost stabilită empiric, pe baza datelor experimentale, de Josef Stefan în anul 1879 şi dedusă teoretic de Boltzmann în anul 1884, ambii formulând legea exprimată prin relaţia:

$$\varphi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4, \qquad (2.9)$$

cunoscută ca **legea Stefan-Boltzmann**. Am notat cu φ **densitatea de energie radiantă** (puterea radiantă pe unitatea de arie), cu T temperatura absolută a corpului care radiază, cu σ **constanta Stefan-Boltzmann**, egală cu $5{,}6696\times10^{-8}$ W/(m^2·K^4) , iar ε este un coeficient având valoarea între 0 şi 1, depinzând de natura suprafeţei şi se numeşte **emisivitatea** suprafeţei. În general emisivitatea este mai mică pentru suprafeţele lucioase, lustruite şi mai mare pentru suprafeţele cu asperităţi, rugoase.

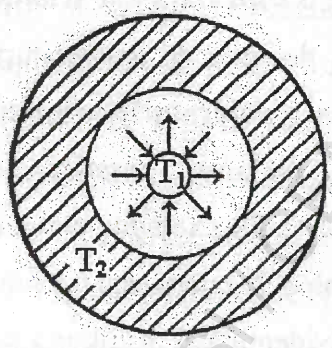


Fig. 2.5

Apare în mod firesc întrebarea: dacă un corp radiază continuu, cât de mult poate coborî temperatura lui? Pentru a răspunde la această întrebare, să ne imaginăm un corp, având emisivitatea ε şi temperatura T_1, înconjurat complet de o incintă cu pereţii la temperatura $T_2<T_1$ (fig. 2.5). Între corp şi pereţii care îl înconjoară se va realiza un schimb de energie radiantă, în ambele sensuri, iar ca rezultat corpul mai cald se va răci, iar cel mai rece se va încălzi. În acest caz **puterea radiantă netă pe unitatea de arie, pierdută prin radiaţie** este:

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_1^4 - \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_2^4 = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4). \quad (2.10)$$

Am notat cu φ_1 puterea emisă şi cu φ_2 puterea absorbită pe unitate de arie, adică am admis că şi puterea de absorbție a energiei radiante se exprimă prin aceeaşi lege Stefan-Boltzmann, cuprinzând un coeficient de absorbție egal cu emisivitatea suprafeței. Acest lucru rezultă mai clar dacă ne imaginăm următoarea experiență. În interiorul aceleiaşi incinte, cu pereții la temperatura T_2 , sunt suspendate mai multe corpuri cu diferite emisivități. Se constată că, indiferent la ce temperatură au fost introduse, în final ele ajung la aceeaşi temperatură, T_2. Din acest moment, temperatura corpurilor din incintă nu se mai schimbă, ceea ce înseamnă că fiecare corp emite tot atâta energie câtă absoarbe. De aceea, **un bun absorbant este şi un bun emițător.** Însă radiația incidentă pe suprafața unui corp trebuie să fie sau absorbită, sau reflectată. De aceea un corp slab absorbant trebuie să fie un bun reflector şi, implicit, un slab emițător. În tabelul 2.2 sunt date valori tipice ale coeficientului de absorbție.

TABELUL 2.2. Coeficientul de absorbție pentru diferite materiale

Funingine	0,9500	Apă	0,6700
Cretă	0,8500	Gheață	0,6400
Oțel	0,8000	Cupru	0,5000
Tencuială	0,8000	Cupru şlefuit	0,1300
Nisip	0,7500	Fier şlefuit	0,3000

Observăm că funinginea (negrul de fum) are cea mai mare emisivitate, deci este cel mai bun absorbant. Absorbantul ideal ar fi acela care nu reflectă nimic din radiația ce cade pe el, deci apare ca un **corp (absolut) negru** (dacă temperatura lui nu este atât de înaltă încât să fie

EDUARD CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

luminos). O astfel de suprafață nu există în natură. Chiar şi negrul de fum reflectă aproximativ 1 % din radiația incidentă. Condiția de corp negru se poate realiza practicând o mică deschidere în pereții unei incinte închise. Radiația care intră prin această deschidere este absorbită parțial de pereți, iar partea reflectată suferă atât de multe reflexii succesive, încât numai o fracțiune foarte mică ar mai putea scăpa în exterior prin acea deschidere. Prin urmare, deschiderea practicată ar fi un absorbant ideal şi, în consecință, un emițător ideal.

Emisivitatea ε a unei suprafețe negre ideale este egală cu unitatea, pentru toate suprafețele reale fiind subunitară.

Pirometrele optice se bazează pe legea Stefan-Boltzmann. Pentru etalonarea lor, între punctele fixe din scara absolută, trebuie să se utilizeze radiația unui corp negru. Când utilizăm pirometrul optic pentru măsurări, citirile vor fi corecte dacă filamentul va fi proiectat pe fondul unui corp negru. Temperatura unui lingou de fier încălzit la roşu şi scos din cuptor nu va fi indicată corect, însă dacă este în cuptor, atunci poate fi considerat corp negru deoarece pirometrul va înregistra atât radiația emisă de lingou, cât şi cea reflectată de el.

♦2.3. SCHIMBUL DE CĂLDURĂ LA INTERFAȚA PĂMÂNT-ATMOSFERĂ

Schimbul de căldură în atmosferă şi, în particular, la interfața atmosferă-Pământ, joacă un rol important în producerea mişcărilor de aer şi

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

determină, într-o măsură covârşitoare, profilul temperaturii şi umezelii în stratul atmosferic limită.

Schimbul radiativ

Suprafaţa Pământului recepţionează energie de la radiaţia solară incidentă şi o transferă în atmosferă sub formă de căldură şi radiaţie de unde lungi. Soarele constituie sursa directă şi net dominantă de energie pentru procesele din atmosfera terestră. La rândul său, transferul de căldură dinspre suprafaţa uscatului şi a oceanului în atmosferă reprezintă a doua verigă dintr-un proces în lanţ ce dirijează sistemele atmosferice locale şi cele la scară mai mare. La scară locală, briza marină reprezintă o consecinţă directă a ascensiunii aerului rezultând din încălzirea mai accentuată a uscatului, urmată de încălzirea stratului de aer adiacent. La scară mai mare, căldura asociată cu vaporii de apă, căldura latentă, este transferată aerului de către suprafaţa caldă şi umedă a oceanului de la tropice. Această căldură latentă produce deplasarea câtorva mii de nori cumulus gigantici în regiunea de convergenţă intertropicală, nori care sunt consideraţi motorul ce dirijează circulaţia globală a aerului.

Radiaţia provenită de la Soare este transmisă prin spaţiul cosmic şi ajunge la suprafaţa terestră sub formă de radiaţie electromagnetică. Ea poate fi aproximată ca provenind de la un **corp absolut negru cu temperatura de circa 6000 K.**

Radiaţia primită de Pământ de la Soare este **radiaţie de unde scurte**, în timp ce radiaţia emisă de Pământ (T~300 K) este **de unde lungi.**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acelaşi timp, atmosfera este relativ transparentă la radiaţia de unde scurte şi prezintă un anumit grad de opacitate faţă de radiaţia de unde lungi. Aceasta produce un efect global de „pătură" al atmosferei Pământului, care captează o parte din energia radiaţiei infraroşii emise de suprafaţa terestră pentru a se răci, având drept consecinţă creşterea sensibilă a temperaturii la suprafaţa Pământului-**efectul de seră.**

Calculând fluxul solar total după formula $\Phi_S=(4\pi R_S^2)\cdot\sigma T_S^4$, unde $R_S=0{,}7\times10^6$ km este raza Soarelui, iar T_S-temperatura efectivă a suprafeţei sale, de aproximativ 6000 K, se obţine o valoare de $3{,}9\times10^{26}$ W. Împărţind acest flux la $4\pi R_{SP}^2$, unde $R_{SP}=1{,}5\times10^8$ km este distanţa medie Pământ-Soare, se obţine valoarea de 1360 W/m^2, care reprezintă densitatea fluxului de energie radiantă solară la limita superioară a atmosferei, considerată constantă în timp (**constanta solară**). Însă întrucât aria suprafeţei expuse normal la direcţia de propagare a radiaţiei solare este 1/4 din aria suprafeţei sferice a atmosferei, fluxul solar mediu pe o suprafaţă orizontală unitate a Pământului este de 340 W/m^2.

Pământul, care este un corp gri, absoarbe in medie 66 % din energia radiaţiei incidente (adică 224 W/m^2) şi reflectă în spaţiul cosmic fracţiunea de 34 % (**albedoul** mediu planetar). În virtutea legii lui Kirchhoff, emisia globală medie a sistemului Pământ-atmosferă trebuie să fie aceeaşi, 224 W/m^2. În aceste condiţii, temperatura radiantă efectivă a sistemului Pământ-atmosferă poate fi evaluată la $(340\cdot0{,}66/5{,}67\times10^{-8})^{1/4}=252$ K.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbul prin conducție termică

În stratul de suprafață al solului cu grosimea de 1 cm se înregistrează gradienți de temperatură ce pot depăși 5 °C/cm. Şi la suprafața oceanului există un gradient de temperatură: în stratul cu grosimea de 1 mm de la interfața cu atmosfera, temperatura poate scădea cu 0,5 °C, datorită evaporării intense a apei.

Solul nu este un conductor termic perfect, care să poată menține diferențe mici de temperatură, dar nici izolator termic, cum este aerul.

Densitatea fluxului de conducție termică în sol, aşa după cum rezultă din (2.7), este egală cu $-\kappa(\partial T / \partial z)$, unde conductivitatea termică, κ, este funcție de compoziția, conținutul de umezeală şi temperatura solului. Valori tipice ale lui κ pentru câteva componente ale solului sunt prezentate în tabelul 2.3, comparativ cu cele ale aerului.

TABELUL 2.3. Caracteristici termice ale unor materiale naturale

Materialul	Densitatea, ρ (kg/m^3)	Căldura specifică, c (10^3 J/kg·K)	Conductivitatea termică, κ (W/m·K)
Argilă uscată	1,6	0,89	0,25
Argilă saturată	2,0	1,55	1,58
Nisip uscat	1,6	0,80	0,30
Nisip saturat	2,0	1,48	2,20
Aer nemişcat	0,0012	1,01	0,025
Aer turbulent	0,0012	1,01	~125

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbul prin convecție

Excesul de căldură de la suprafața Pământului se distribuie prin convecție în cuprinsul troposferei, contribuind astfel la bugetul energetic al sistemului. Fluxul convectiv, evaluat global, are o valoare medie anuală de circa 100 W/m^2 la nivelul suprafeței terestre şi se reduce drastic la creşterea altitudinii, aproape anulându-se deasupra tropopauzei. Convecția este asociată în mod uzual cu un transport vertical (în sus) de vapori de apă. Acesta poate fi privit ca un **transport de căldură latentă**, întrucît are loc în fapt o extracție de căldură de la suprafața de evaporare (uscat, ocean), care este ulterior furnizată vaporilor de apă la locul unde aceştia condensează pentru a forma norii.

În atmosferă se produc mişcări convective puternice, determinate de diverşi factori. Un prim exemplu îl reprezintă gradienții de temperatură produşi de radiația solară în stratul de aer limitrof. Odată cu apariția Soarelui, suprafața Pământului şi stratul de aer adiacent suferă o încălzire puternică prin absorbția radiației solare (şi destul de rapidă la început, datorită capacității calorice mici ale straturilor subțiri din scoarța terestră şi atmosferă implicate). În felul acesta, apare o diferență de temperatură (un gradient de temperatură $\gamma=-\partial T/\partial z$ pozitiv) între straturile de aer situate în vecinătatea suprafeței Pământului, care poate declanşa convecția. Alt exemplu este reprezentat de regimurile de încălzire diferite ale diferitelor părți ale unui teren, cauzate de albedourile (factorii de reflexie) lor diferite.

Un alt factor important îl constituie particularitățile reliefului. Astfel, aerul de pe părțile mai ridicate este mai cald decât aerul de la aceeaşi

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înălțime situat deasupra părților mai coborâte. Asperitățile terenului (când sunt importante, produc o frânare puternică a vântului prin frecare, iar aerul, în loc să se acumuleze la sol, se ridică) și ascensiunea aerului pe pantele montane constituie alți factori ce pot declanșa mișcări convective.

Convecția produsă de diferențele de temperatură poartă numele de **convecție termică**, iar cea datorată factorilor de relief, **convecție dinamică**. Vânturile moderate și tari, la rândul lor, pot menține mișcări convective **turbulente**, care sunt denumite generic **convecție mecanică**.

Mișcările convective în atmosferă sunt intim asociate cu acelea turbulente, caracterizate prin traiectorii extrem de neregulate, sinuoase, ale particulelor individuale de aer, cu variații spațiale și temporale rapide. În aer se formează în mod continuu **vortexuri** (turbioane), care acoperă o gamă extrem de diversă de dimensiuni, de la cele submicrometrice până la acelea continentale. Un punct "marcat" în fluidul atmosferic turbulent va suferi mișcări aleatoare, care-l îndepărtează din ce în ce mai mult de poziția inițială, asemănător din punct de vedere calitativ cu mișcarea unei molecule în gaz.

Turbulența conduce la o amestecare foarte intensă a fluidului atmosferic și la o interacțiune puternică a diferitelor sale părți. Unul din modurile tipice de manifestare a turbulenței în atmosferă îl reprezintă valorile ridicate ale coeficientului de conductibilitate termică turbulent, care depășesc cu 5 ordine de mărime pe acelea ale aerului nemișcat (tabelul 2.3), în care mecanismul de conducție este molecular. Asupra acestor aspecte vom reveni ceva mai detaliat în cap. 7.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4. CALORIMETRIE. PRINCIPIILE CALORIMETRIEI

Scopul calorimetriei este de a măsura căldura schimbată de corpuri în diferite fenomene. Astfel de măsurări s-au făcut încă în secolul al XVIII-lea (Black, 1762; Lavoisier şi Laplace, 1780). Termodinamica s-a constituit ca ştiinţă utilizând în primul rând rezultatele experimentale obţinute de Henri-Victor Regnault (1847). Importanţa măsurărilor calorimetrice n-a scăzut nici mai târziu, rezultatele experimentale necesitând explicaţii care au condus spre fizica cuantică. Şi în prezent, când cunoştinţele despre structura atomică a substanţelor sunt bine consolidate, măsurările calorimetrice se dovedesc foarte utile pentru aprofundarea în continuare a procesului de cunoaştere. Măsurările căldurilor specifice permit determinarea energiei de interacţiune moleculară în sisteme complexe, mai puţin accesibile altor metode. **Calorimetria furnizează datele termice necesare pentru calcularea funcţiilor termodinamice şi determinarea condiţiilor de echilibru în cazul unor procese fizice sau chimice**. În activitatea practică, atât proiectarea cât şi optimizarea unor instalaţii din industria chimică sau energetică se bazează în mare parte pe măsurări calorimetrice.

Toate măsurătorile calorimetrice se bazează pe următoarele două principii fundamentale:

1) **Cantitatea de căldură primită de un corp este egală cu cantitatea de căldură cedată de celelalte corpuri aflate în interiorul aceluiaşi înveliş adiabatic.**

2) **În transformările pur termice, cantitatea de căldură care intervine în procesul direct este egală cu cantitatea de căldură ce**

BCU MUREŞ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

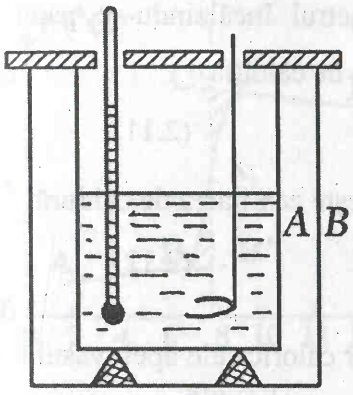


Fig. 2.6

intervine în procesul invers. Cu alte cuvinte, **căldura primită de un corp la încălzirea cu un număr de grade este egală cu căldura eliberată la răcirea aceluiaşi corp cu acelaşi număr de grade.**

Toate metodele de măsurare a căldurii specifice se bazează pe aceste două principii, deşi aparatele, dispozitivele şi procedeele folosite sunt diferite. Pentru exemplificare vom descrie cel mai simplu **calorimetru adiabatic**, un **calorimetru izoterm** şi **calorimetrul cu flux continuu.**

Pentru **determinarea căldurii specifice a unui corp solid** putem utiliza calorimetrul simplu construit de Regnault (fig. 2.6). Acesta constă dintr-un vas A, din alamă sau aluminiu, cu pereţi subţiri şi bine lustruiţi pentru a reduce transmiterea căldurii prin radiaţie. În vas se introduc o anumită cantitate de apă, un termometru şi un agitator. Pentru a împiedica schimbul de căldură cu mediul exterior, vasul A se introduce în vasul B, de care este izolat prin suporturi din lemn, plută sau alt izolator termic. Şi vasul B are suprafaţa pereţilor bine lustruită, tot pentru a limita transferul de căldură prin radiaţie. Măsurarea începe prin înregistrarea temperaturii T_0 a apei din calorimetru. Corpul de masă M, a cărui căldură specifică (c_x) dorim s-o măsurăm, este încălzit (de obicei într-un vas cu apă) la temperatura T_1, măsurată suficient de precis. Prin introducerea acestui corp în apa din calorimetru, se realizează un schimb de căldură, corpul răcindu-se şi apa

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

împreună cu vasul A, agitatorul şi termometrul încălzindu-se până la temperatura finală T_f. Corpul cedează cantitatea de căldură

$$Q_c = M \cdot c_x (T_1 - T_f), \tag{2.11}$$

iar calorimetrul (împreună cu accesoriile) primeşte cantitatea de căldură

$$Q_c = \sum_i m_i \cdot c_i (T_f - T_0), \tag{2.12}$$

unde prin $\sum_i m_i \cdot c_i$ am notat suma capacităţilor calorice ale apei, vasului A, termometrului şi agitatorului. Presupunând că izolarea calorimetrului este perfect adiabatică rezultă că, pe baza principiilor enunţate mai sus, căldura specifică a corpului poate fi determinată de expresia:

$$c_x = \frac{\sum_i m_i \cdot c_i (T_f - T_0)}{M(T_1 - T_f)}. \tag{2.13}$$

Utilizarea apei ca lichid calorimetric are avantajul că se cunoaşte foarte precis căldura ei specifică şi permite un contact foarte bun cu corpul de studiat; agitaţia fiind uşoară, echilibrul termic se atinge destul de repede. În schimb, are dezavantajul că domeniul de utilizare este relativ îngust, între 0 °C şi 100 °C.

Această metodă, **a amestecurilor**, presupune cunoscute căldurile specifice ale apei, vasului calorimetric, agitatorului şi termometrului. Determinarea acestora se face printr-o măsurare suplimentară, introducând în calorimetru o cantitate de căldură cunoscută (o cantitate de apă caldă, pentru care presupunem cunoscută căldura specifică, sau prin intermediul unui curent electric-**efect Joule**). În toate cazurile, diferenţele de temperatură înregistrate sunt mici, pentru a nu favoriza schimbul de căldură

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

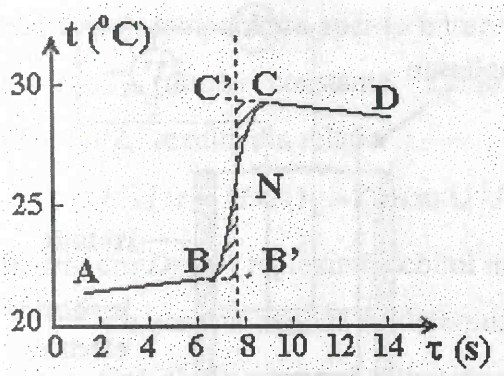


Fig. 2.7

cu exteriorul şi ca urmare se impune o măsurare cât mai precisă a temperaturii.

Întrucât schimbul de căldură cu mediul exterior nu poate fi eliminat complet, sunt necesare unele corecţii dacă dorim să efectuăm o măsurare precisă. Pentru a micşora erorile introduse prin schimbul de căldură între calorimetru şi mediul exterior, se urmăreşte compensarea acestor procese. Printr-o experienţă preliminară, se determină diferenţa de temperatură $\Delta T=T_f-T_0$, apoi se începe experienţa la o temperatură cu $\Delta T/2$ grade sub temperatura camerei şi se încheie la o temperatură cu $\Delta T/2$ grade deasupra temperaturii camerei. În prima fază, calorimetrul primeşte căldură de la mediul exterior, iar în a doua cedează căldură acestuia. Duratele celor două faze nefiind însă egale, compensarea nu este perfectă. Un rezultat mai bun se obţine înregistrând temperatura apei din calorimetru, din minut în minut, atât înainte cât şi după introducerea corpului în calorimetru. Se obţine graficul din fig. 2.7, din care se vede că în regiunea AB calorimetrul primeşte căldură din exterior, iar în regiunea CD, cedează căldură mediului exterior. Pentru a afla valoarea corectată a temperaturii finale şi a temperaturii iniţiale, ducem o verticală prin punctul N astfel încât ariile haşurate din figură să fie egale. Astfel se obţin punctele B' şi C', care ne permit să citim corect temperatura iniţială şi temperatura finală ale calorimetrului.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât un calorimetru cu o izolație perfect adiabatică nu se poate realiza, s-au construit și **calorimetre izoterme**. Acestea se bazează pe schimbarea stărilor de agregare a corpurilor. De exemplu un corp încălzit, așezat pe un bloc de gheață la 0 °C, va topi o parte din gheață până ce se va răci și el la 0 °C. Măsurând cantitatea de apă rezultată și cunoscând căldura latentă specifică de topire a gheții, se determină căldura specifică a corpului studiat.

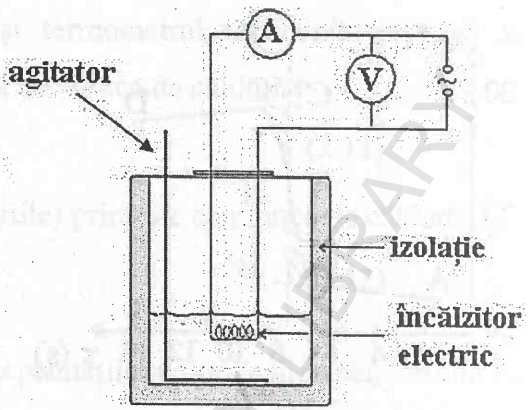


Fig. 2.8

În majoritatea metodelor de măsurare a căldurii specifice în condiții apropiate de cele normale, intervine căldura specifică a apei. Ca urmare s-a acordat o atenție deosebită metodelor de măsurare a căldurii specifice a apei, care sunt aplicabile și în cazul altor lichide.

Metoda electrică este cea mai comodă. Într-un calorimetru adiabatic se introduce o cantitate de apă determinată și se încălzește cu un încălzitor electric a cărui energie o putem măsura (fig. 2.8). Repetând experiența cu o altă cantitate de apă, dar încălzind-o între aceleași limite de temperatură, vom determina capacitatea calorică a calorimetrului.

O variantă perfecționată a calorimetrului electric este **calorimetrul cu flux continuu**. Energia electrică este furnizată tot de un rezistor (prin efect Joule), introdus într-un înveliș adiabatic. Această energie este preluată de un curent de apă, al cărui debit constant poate fi măsurat suficient de precis. În aceste condiții (intensitatea curentului electric și debitul

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

constante), temperatura apei la intrarea în calorimetru, T_1, şi temperatura la ieşire, T_2, rămân constante. Căldura specifică medie, la temperatura $(T_1+T_2)/2$, rezultă din relaţia

$$U \cdot I \cdot t = M \cdot c(T_2 - T_1) \text{ sau } U \cdot I = D \cdot c(T_2 - T_1), \qquad (2.14)$$

în care am $D=M/t$ reprezintă debitul masic al apei.

Cu această metodă se determină căldura specifică a apei, sau a altui lichid, fără să fie necesară cunoaşterea căldurii specifice a altei substanţe. Pentru a elimina pierderile prin pereţii izolatori, care nu sunt perfect adiabatici, se fac două măsurări între aceleaşi temperaturi T_1 şi T_2, dar cu debite şi intensităţi ale curentului diferite. Din cele două relaţii obţinute se elimină căldura transferată mediului exterior.

Determinarea căldurii specifice la gaze

Având în vedere densitatea mică a gazelor şi valoarea mare a coeficientului lor de dilatare în raport cu lichidele şi solidele, s-au imaginat metode specifice pentru determinarea căldurii specifice la presiune constantă sau la volum constant. În cazul gazelor, diferenţa căldurilor molare (C_p – C_V) nu poate fi neglijată. La gazul ideal, această diferenţă este dată de **relaţia lui Robert Mayer**: $C_p - C_V = R$.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru **determinarea directă a căldurii specifice izobare** se pot folosi două metode: **metoda amestecurilor** (ce utilizează calorimetrul Regnault) şi **metoda cu flux continuu**, pe care o vom descrie în continuare. Gazul de studiat este furnizat de un rezervor A (fig. 2.9), la un debit reglat de robinetul R şi la o presiune constantă indicată de manometrul M. Gazul trece printr-o serpentină S din cupru (bun conductor termic), menţinută la temperatura constantă T_1 cu ajutorul termostatului B, apoi intră în calorimetrul C unde cedează o parte din căldura primită şi iese în atmosferă la temperatura T_2. Temperatura iniţială a apei din calorimetru este T_0, iar la sfârşitul experienţei este T_2. Deci apa şi calorimetrul primesc o cantitate de căldură $Q_{abs} = m_a \cdot c_a (T_2 - T_0) + m_c \cdot c_c (T_2 - T_0) = (m_a \cdot c_a + m_c \cdot c_c)(T_2 - T_0)$, iar gazul cedează căldura $Q_c = m \cdot c_p [T_1 - (T_0 + T)/2)]$, $(T_0+T_2)/2$ fiind temperatura medie a apei din calorimetru. Din compararea ultimelor două relaţii se obţine imediat valoarea căldurii specifice la presiune constantă a gazului studiat. Masa m a gazului ce trece prin calorimetru se determină măsurând presiunea gazului în recipientul A la începutul şi la sfârşitul experienţei.

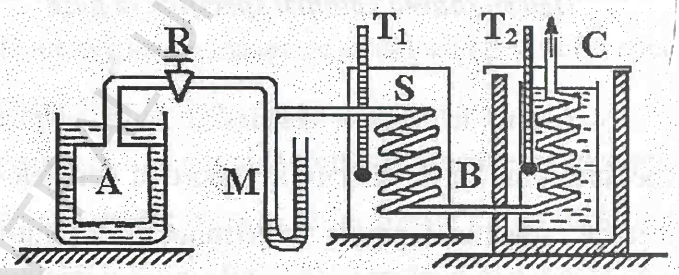


Fig. 2.9

Determinarea căldurii specifice a gazelor la volum constant se poate face cu **metoda Joly** (1890), bazată pe fenomenul de condensare a vaporilor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aparatul constă dintr-o balanță sensibilă (fig. 2.10) de platanele căreia sunt atârnate două sfere identice (S_1 şi S_2) din cupru, una vidată, iar cealaltă conținând gazul de studiat. Ambele sfere sunt introduse într-o incintă adiabatică, stabilindu-se echilibrul mecanic al balanței şi echilibrul termic al sferelor la temperatura T. În incinta perfect izolată, unde se află sferele, se introduc vapori de apă la temperatura $T_1 > T$. Aceştia condensează pe cele două sfere încălzindu-le până la temperatura T' ($T_1 > T' > T$), cantitatea de vapori condensați fiind mai mare pe sfera plină. Lichidul rezultat prin condensare este colectat în tăvițele fixate în partea de jos a sferelor, iar diferența de masă (m_2-m_1) este indicată de balanță. Notând cu λ căldura latentă specifică de condensare a apei, pe sfera S_1 se eliberează cantitatea de căldură $m_1 \cdot \lambda$, iar pe sfera S_2, căldura $m_2 \cdot \lambda$. Făcând bilanțul termic pentru cele două sfere, respectiv $(m \cdot c_V + C_s)(T' - T) = m_2 \cdot \lambda$ şi $C_s(T' - T) = m_1 \cdot \lambda$, din sistemul celor două ecuații rezultă:

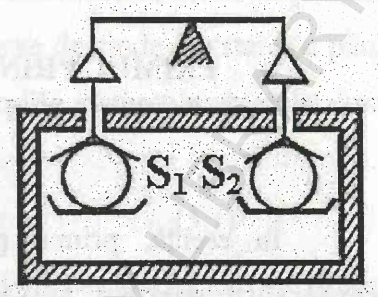


Fig. 2.10

$$c_V = \frac{m_2 - m_1}{m(T' - T)} \lambda . \qquad (2.15)$$

Pentru a obține o precizie ridicată, sunt necesare unele corecții pentru a elimina efectul dilatării sferelor, al creşterii volumului sub acțiunea presiunii gazului, neidentitatea sferelor şi altele.

O cale mai comodă pentru determinarea căldurii specifice la volum constant se bazează pe măsurarea lui c_p şi a raportului c_p/c_V.

BCU MIHAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 3

PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

În esență, primul principiu al termodinamicii este **principiul conservării energiei** în sensul cel mai general. Inițial a constituit o extindere a legii conservării energiei mecanice şi asupra energiei termice, dar ulterior s-a extins şi asupra celorlalte forme de energie, electrică, magnetică, nucleară, etc. Primul principiu al termodinamicii s-ar putea enunța afirmând că variația energiei unui sistem în timpul unei transformări oarecare este egală cu energia pe care sistemul o primeşte sau o cedează mediului exterior.

3.1. SCHIMBUL DE ENERGIE ÎNTRE UN SISTEM ŞI MEDIUL EXTERIOR

Energia unui sistem pur mecanic este dată de suma dintre energia lui cinetică şi energia potențială. Dacă nu există forțe exterioare care să acționeze asupra sistemului, atunci energia lui trebuie să rămână constantă. Suma dintre energia cinetică şi energia potențială ale unui pendul elastic aflat într-un mediu nedisipativ este aceeaşi, indiferent în ce fază de oscilație se găseşte pendulul.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atunci când există forțe exterioare care se exercită asupra sistemului, energia lui variază prin trecerea dintr-o stare în alta. Lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior (un resort ce se destinde din starea *a* până în starea *b*) este egal cu diferența dintre energiile sistemului în cele două stări

$$E_a - E_b = L. \qquad (3.1)$$

Din această egalitate rezultă că lucrul mecanic efectuat în timpul transformării (transformare pur mecanică sau transformare adiabatică) nu depinde de modul cum s-a efectuat transformarea, ci numai de starea inițială și starea finală ale sistemului.

Valoarea energiei este definită până la o constantă arbitrară, întrucât prin măsurarea lucrului mecanic nu putem determina decât variația energiei. Pentru a determina această constantă și a da o definiție empirică energiei sistemului, se alege o **"stare de referință"**, atribuindu-i în mod convențional energia zero, E_0=0. Acceptând această convenție, fiecărei stări a sistemului îi corespunde o anumită energie. Dacă sistemul se află inițial în starea "zero", prin aplicarea unor forțe exterioare convenabil alese îl putem duce, de exemplu, în starea *a*, efectuând lucrul mecanic $-L_a$ (utilizând convenția de semn conform căreia lucrul efectuat asupra sistemului este negativ). Deci se poate scrie $E_a-E_0=-L_a$ sau $E_a=-L_a$, prin aceasta definind energia sistemului în starea *a*. Definiția este arbitrară pentru că starea de referință a fost aleasă arbitrar, însă de cele mai multe ori prezintă importanță **variațiile de energie**, care pot fi evaluate independent de nivelul de referință ales. Subliniem că **relația (3.1), între energie și lucrul mecanic,**

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este valabilă doar în cazul când sistemul schimbă energie cu exteriorul numai sub formă de lucru mecanic.

Lucrul mecanic efectuat la variația volumului

În condițiile unei transformări cvasistatice, putem exprima lucrul mecanic cu ajutorul parametrilor de stare ai sistemului studiat. Să considerăm o anumită cantitate de gaz închisă într-un cilindru cu ajutorul unui piston, care se mișcă fără frecări (fig. 3.1). Asupra pistonului de arie S acționează forța exterioară F_e, deplasându-l pe distanța dx. Cunoscând presiunea exterioară p_e, egală cu presiunea interioară p în procese cvasistatice, putem calcula lucrul mecanic efectuat de mediul exterior asupra sistemului: $\delta L_e = p_e \cdot S \cdot dx = p_e \cdot dV$ (cu dx și dV negative în cazul de față). Această relație poate fi generalizată și pentru cazul când suprafața mobilă care delimitează sistemul are o formă oarecare (fig. 3.1). Lucrul mecanic efectuat prin deplasarea tuturor elementelor de suprafață se obține prin integrarea expresiei $p_e \cdot dS \cdot dx$ pe toată aria suprafeței sistemului, în raport cu dS și cu dx. Deci și în cazul general expresia lucrului mecanic elementar este dat de relația

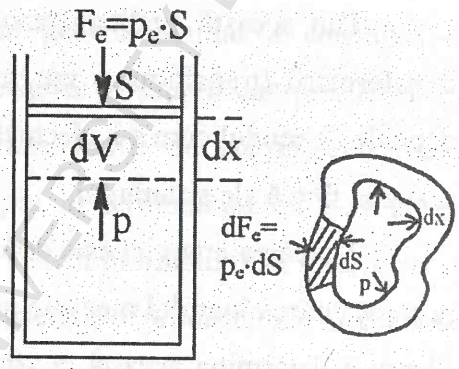


Fig. 3.1

$$\delta L = p \cdot dV \,. \qquad (3.2)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observăm că în procesele cvasistatice, lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare asupra sistemului este egal şi de semn contrar cu lucrul mecanic efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare. Convențional, vom considera pozitiv ($L>0$) lucrul mecanic efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare (la o creştere a volumului va corespunde un lucru mecanic pozitiv).

În cazul când trecerea sistemului din starea inițială *1* în starea finală *2* se realizează printr-un proces cvasistatic, transformarea poate fi reprezentată grafic, iar lucrul mecanic total, evaluat prin integrala

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV , \qquad (3.3)$$

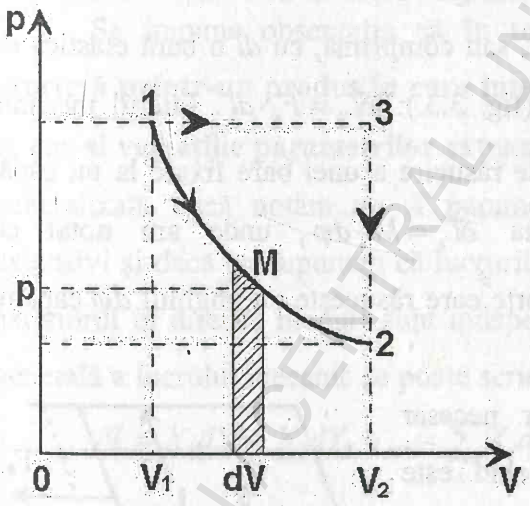


Fig. 3.2

între limitele V_1 şi $V_2>V_1$, se reprezintă prin aria $V_1 1 M 2 V_2 V_1$ (fig. 3.2). Integrala are o valoare bine determinată şi constantă numai dacă presiunea p este funcție de volumul V şi nu depinde de temperatură sau de alt parametru de stare. Deci lucrul mecanic, L, nu este determinat numai de stările inițială şi finală ale sistemului, ci depinde şi de "drumul" pe care s-a efectuat transformarea. O astfel de mărime cum este lucrul mecanic se spune că este **funcție de proces** şi nu este **funcție de stare**. Afirmația generală de mai sus se confirmă uşor în cazul gazului ideal,

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru care este uşor de arătat că lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior într-o transformare izotermă este diferit de lucrul mecanic schimbat într-o transformarea 132 (fig. 3.2), care duce sistemul în aceeaşi stare finală.

Alte moduri de transmitere a energiei sub formă de lucru mecanic

Schimbul de energie sub formă de lucru mecanic, între un sistem şi mediul exterior se poate realiza şi în alte moduri decât prin modificarea volumului. În mod analog cu expresia lucrului mecanic (3.2) se scrie şi relaţia care exprimă lucrul mecanic de alungire efectuat de o forţă exterioară F_e care întinde, sau comprimă, cu dl o bară elastică de lungime l (fig. 3.3.): $\delta L_e = F_e \cdot dl$. Lucrul mecanic elementar de răsucire a unei bare fixate la un capăt are expresia $\delta L_e = M \cdot d\varphi$, unde am notat cu $M=2 \cdot r \cdot F_e$ momentul cuplului de forţe care răsuceşte cu unghiul $d\varphi$ capătul de jos al barei de rază r.

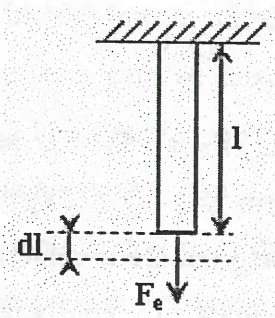


Fig. 3.3

Lucrul mecanic elementar necesar pentru a mări suprafaţa unui lichid este $\delta L_e = \sigma \cdot dS$, cu σ coeficientul de tensiune superficială, iar dS (egal cu $l \cdot dx$)-variaţia ariei S a suprafeţei libere a lichidului (fig. 3.4).

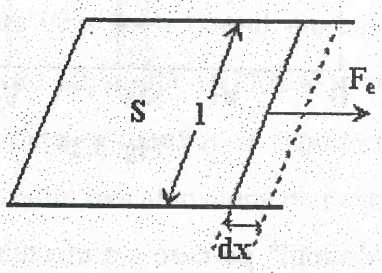


Fig. 3.4

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă sistemul studiat este un dielectric plasat între armăturile unui condensator, prin aplicarea unui câmp electric de intensitate *E* dielectricul se polarizează, capătă un moment electric dipolar. Această stare se poate caracteriza prin inducția electrică *D*. Lucrul de natură electrică primit de sistem este egal cu $\delta L_{el} = \mathrm{v} \cdot \vec{E} \cdot \overrightarrow{dD}$, "v" fiind volumul constant al regiunii din spațiu cuprinse între armăturile condensatorului. Lucrul de natură magnetică efectuat în cursul procesului de magnetizare a unei substanțe are o expresie asemănătoare: $\delta L_m = \mathrm{v} \cdot \vec{H} \cdot \overrightarrow{dB}$, în care am notat cu "v" volumul substanței din interiorul solenoidului care produce câmpul magnetic de intensitate *H*, iar *B* este inducția magnetică în interiorul substanței magnetizate.

Se impune observația că **în toate cazurile, lucrul mecanic se exprimă printr-un produs în care intervin parametrii intensivi** *p*, *F*, *M*, σ, etc. **şi variațiile parametrilor extensivi** *V*, *l*, φ, *S*, etc. Expresia poate fi generalizată dacă notăm cu *X* parametrii intensivi şi cu *Y* parametrii extensivi şi dacă presupunem că lucrurile mecanice schimbate de sistem cu exteriorul în diferite moduri sunt independente unul față de altul. Expresia generală a lucrului mecanic se poate scrie astfel:

$$\delta L = X_1 dY_1 + X_2 dY_2 + ... = \sum_i X_i dY_i . \qquad (3.4)$$

Schimbul de căldură

S-a văzut că atunci când sistemul considerat se află într-un înveliş adiabatic, lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior nu depinde

de modul în care se efectuează schimbul. Cu alte cuvinte, pentru un sistem a cărui stare nu poate fi schimbată decât prin efectuarea de lucru mecanic, valoarea lucrului mecanic transmis depinde numai de starea inițială şi de starea finală ale sistemului şi nu depinde de modul în care a avut loc transformarea. Pentru un sistem neizolat adiabatic, deci care poate schimba şi căldură cu mediul exterior, lucrul mecanic efectuat de sistem în destindere depinde de valorile volumului inițial şi a celui final (rel. 3.3), dar poate depinde şi de temperatura sistemului, de exemplu. Ca urmare, pentru un sistem neizolat adiabatic, lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior nu depinde numai de starea inițială şi de starea finală, ci şi de stările intermediare prin care trece sistemul. De exemplu, încălzind cu o flacără o cantitate de apă de la temperatura inițială t_i până la temperatura finală $t_f > t_i$, lucrul mecanic efectuat de apă este extrem de mic, deoarece dilatarea apei este foarte mică. Pentru a încălzi aceeaşi cantitate de apă de la temperatura t_i până la aceeaşi temperatură t_f, dar utilizând fenomenul de frecare, de exemplu prin rotirea unor palete în vasul cu apă, trebuie să efectuăm un lucru mecanic considerabil. Aceasta este încă o dovadă că lucrul mecanic nu depinde numai de starea sistemului, ci şi de procesul prin care se trece de la o stare la alta.

În general, **când un sistem schimbă energie cu mediul exterior atât sub formă de lucru mecanic cât şi sub formă de căldură, lucrul mecanic şi căldura schimbate depind de procesul prin care are loc schimbul. Numai specificând procesul, putem evalua cantitatea de căldură transmisă sistemului.** Sistemul este comparabil cu un vas alimentat cu două robinete, care conține o anumită cantitate de apă, dar nu

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

putem şti câtă apă provine de la un robinet şi câtă apă de la celălalt. Pentru aceasta trebuie să cunoaştem procedeul de umplere.

3.2. ENERGIA INTERNĂ - FUNCŢIE DE STARE

Deşi în termodinamică se utilizează uneori termenul "rezervor de căldură", niciodată nu vom evalua cantitatea de căldură conţinută de un corp. Prin "rezervor de căldură" se înţelege un sistem, un corp, care posedă o anumită energie internă de natură termică, legată de agitaţia moleculară. Putem evalua numai căldura pe care un alt corp o primeşte de la "rezervorul de căldură", dar nu căldura conţinută de acel "rezervor". Energia internă are anumite proprietăţi care o deosebesc net de lucrul mecanic şi de căldură.

Să considerăm un sistem termodinamic neizolat adiabatic, deci care poate schimba energie cu mediul exterior atât sub formă de lucru mecanic, cât şi de căldură. Dacă acest sistem primeşte lucrul mecanic $-L$ (lucrul mecanic efectuat de forţele exterioare este considerat negativ, $L< 0$) şi cantitatea de căldură $+Q$ (căldura se consideră pozitivă daca este primită şi negativă dacă este cedată de sistem), starea lui se va schimba. Măsura acestei schimbări se poate face prin evaluarea diferenţei de energie care există între starea finală şi starea iniţială ale sistemului. La trecerea din starea iniţială în starea finală, sistemul a primit energia $(-L+Q)$. Se constată că, deşi atât L cât şi Q depind de procesul prin care au fost transmise sistemului, funcţia $(-L+Q)$ nu depinde decât de stările finală şi iniţială ale

BCU MARE / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sistemului, deci este variația unei funcții de stare pe care o numim **energie internă** (Clausius, 1850).

În cazul particular când schimbul de energie între sistem şi mediul exterior se face cu variația parametrilor de stare externi (adică cei determinați de poziția corpurilor exterioare), se spune că sistemul absoarbe (sau produce) lucru mecanic. **Dacă sistemul este izolat adiabatic**, atunci el nu schimbă căldură. Notând cu L lucrul mecanic (pozitiv) efectuat de sistem asupra mediului exterior şi cu U_1 şi respectiv U_2 valorile energiei interne a sistemului în starea inițială şi în starea finală, putem scrie relația:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L. \qquad (3.5)$$

Dacă transferul de energie se efectuează fără variația parametrilor externi, atunci sistemul absoarbe (sau cedează) căldură. Păstrând convenția cu privire la semnul cantității de căldură (opusă aceleia referitoare la lucrul mecanic), variația energiei interne este

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q. \qquad (3.6)$$

În cazul general, când **sistemul schimbă cu mediul exterior atât căldură cât şi lucru mecanic**, variația energiei interne este dată de relația:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L + Q. \qquad (3.7)$$

Un sistem termodinamic cuprinde o parte macroscopică din Univers constituită din particule în mişcare şi interacțiune, deci posedând o anumită energie. **Energia internă cuprinde energiile tuturor formelor de mişcare şi de interacțiune ale particulelor din sistem: energia de agitație termică a microparticulelor (atomi, molecule, ioni, etc.), energia de interacțiune a acestor particule, energia electronilor din atom, energia nucleară, etc.** Pentru a distinge energia internă de energia totală a unui sistem (care

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cuprinde şi interacţiunea cu alte sisteme), se precizează că energia internă este raportată la centrul de masă al sistemului. **Valoarea absolută a energiei interne nu poate fi determinată, întrucât un sistem termodinamic nu poate fi adus într-o stare lipsită complet de energie.** Determinarea energiei interne se face până la o constantă arbitrară, care nu poate fi evaluată prin metode termodinamice. Uneori această constantă se poate alege egală cu zero.

Energia internă a unui sistem omogen este o mărime aditivă, egală cu suma energiilor interne ale tuturor părţilor macroscopice ale sistemului.

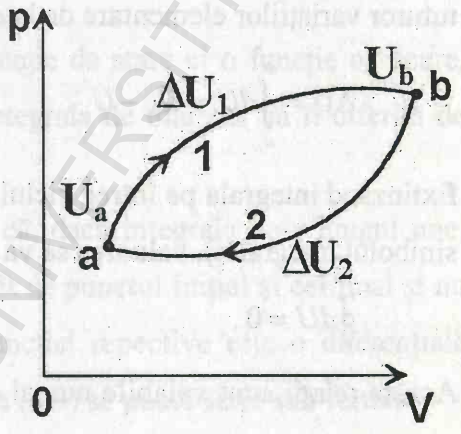


Fig. 3.5

Deosebirea dintre energia internă, pe de o parte, şi lucrul mecanic şi căldură, pe de altă parte, se poate evidenţia şi analizând o transformare în ciclu închis. Sistemul revenind în starea lui iniţială, variaţia energiei interne trebuie să fie nulă, la trecerea din starea *a* în starea *b* (în caz contrar, s-ar încălca principiul conservării energiei); ΔU trebuie să aibă aceeaşi valoare indiferent de drumul urmat. De exemplu, presupunând că variaţia energiei interne pe drumul *a*1*b* (fig. 3.5) este mai mare decât variaţia energiei interne pe drumul *a*2*b*, parcurgând drumul *a*1*b* energia internă ar creşte cu ΔU_1, iar revenind în starea iniţială pe drumul *b*2*a*, energia internă ar scădea numai cu $\Delta U_2 < \Delta U_1$. Deci sistemul ar câştiga energie din nimic. Rezultă că energia internă este o funcţie de starea

sistemului; variația ei într-un ciclu închis este egală cu zero, iar într-un ciclu deschis nu depinde de drumul pe care se efectuează transformarea.

Referindu-ne la două stări infinit apropiate dintr-o transformare (de exemplu transformarea ciclică reprezentată în fig. 3.5), variația elementară a energiei interne a sistemului ce evoluează între aceste stări o vom nota cu dU, reprezentând diferențiala lui U. Variația energiei interne într-o transformare deschisă, de la a la b, se va obține prin însumarea (integrarea) tuturor variațiilor elementare de la a la b:

$$\Delta U = \int_a^b dU = U_b - U_a . \qquad (3.8)$$

Extinzând integrala pe întreg ciclul închis (marcând aceasta cu un cerc peste simbolul integralei), valoarea sa va fi zero:

$$\oint dU = 0 . \qquad (3.9)$$

Aceste relații sunt valabile numai dacă U **este o funcție de stare.** În acest caz diferențiala dU este o **diferențială totală exactă.** Afirmând că diferențiala energiei interne este o diferențială totală exactă, afirmăm că energia internă este o funcție de stare.

Noțiuni matematice complementare. Diferențiale totale exacte

Considerând energia internă U ca o funcție de două variabile x şi y, $U=F(x,y)$, diferențiala acestei funcții va fi tot o funcție de x şi y, care poate fi adusă la forma

$$dF = X(x,y)dx + Y(x,y)dy . \qquad (3.10)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Variația acestei funcții, la trecerea sistemului din starea 1 în starea 2, trebuie să depindă numai de starea inițială şi de starea finală şi se evaluează prin integrare de-a lungul curbei pe care are loc transformarea:

$$\int_1^2 dF(x,y) = F(x_2,y_2) - F(x_1,y_1). \qquad (3.11)$$

Evident, integrala extinsă pe un drum închis va fi egală cu zero:

$$\oint dF = 0.$$

Dacă funcția *F(x,y)* nu este o funcție de stare ci o funcție oarecare, depinzând şi de drumul urmat, atunci integrala de mai sus va fi diferită de zero.

În Matematică se demonstrează că, dacă integrala de-a lungul unei curbe are o valoare care nu depinde decât de punctul inițial şi cel final şi nu de drumul urmat, atunci diferențiala funcției repective este o diferențială totală exactă. Aceasta înseamnă că relația (3.9) se poate scrie sub forma

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy. \qquad (3.12)$$

Identificând coeficienții lui *dx* şi *dy* din ecuațiile (3.10) şi (3.12), obținem:

$$X(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y ; \; Y(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x . \qquad (3.13)$$

Aceste expresii reprezintă **derivatele parțiale ale funcției *F(x,y)* în raport cu *x*, păstrând pe *y* constant şi în raport cu *y*, păstrând pe *x* constant.**

Se mai poate arăta că: **dacă *dF(x,y)* este diferențială totală exactă, atunci derivatele mixte de ordinul al doilea nu depind de ordinea**

BOJAI STEFAN UNIVERSITY LIBRARY

derivării (Teorema lui Schwartz). În cazul nostru, derivând relațiile (3.13), prima în raport cu y şi a doua în raport cu x, obținem

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \text{ şi } \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}, \tag{3.14}$$

iar în baza afirmației de mai sus rezultă egalitatea

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y. \tag{3.15}$$

În cazul când funcția studiată depinde de trei variabile, x, y, z, diferențiala ei se poate scrie sub forma

$$dF(x,y,z) = X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz. \tag{3.16}$$

Dacă ***dF*** este **diferențială totală exactă**, atunci putem scrie

$$dF(x,y,z) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz, \tag{3.17}$$

iar prin identificarea coeficienților lui dx, dy, dz din relațiile (3.16) şi (3.17), rezultă:

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}; Y = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}; Z = \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}. \tag{3.18}$$

Derivând câte două din aceste egalități, succesiv, în raport cu y şi x, z şi y, x şi z, obținem relațiile

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}; \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}, \tag{3.19}$$

care reprezintă **condițiile ca *dF(x,y,z)* să fie diferențială totală exactă, adică funcția *F(x,y,z)* să nu depindă decât de starea inițială şi de starea finală ale drumului parcurs în transformare.**

BCU MSU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.3. DIFERITE FORMULĂRI ALE PRIMULUI PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

În paragrafele anterioare am precizat proprietățile mărimilor fizice care intervin în exprimarea (enunțarea) primului principiu al termodinamicii: lucrul mecanic, căldura şi energia internă. Am scris chiar şi o relație între aceste mărimi (rel. 3.7), care poate fi considerată ca o formulare a primului principiu. Enunțul primului principiu se poate face prin propoziții sintetice, dar este mai important să avem o relație care să stea la baza evaluărilor cantitative.

Pe baza constatării experimentale că lucrul mecanic este echivalent cu căldura, pentru o transformare în ciclu închis, principiul întâi al termodinamicii se poate enunța ca **principiul echivalenței: <u>într-un proces ciclic, cantitatea de căldură primită de sistem este egală cu lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior</u>**.

Dacă sistemul este izolat adiabatic, lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior este egal cu variația (scăderea) energiei interne (rel. 3.5). Presupunând că procesul este elementar, sistemul efectuând lucrul mecanic elementar δL, relația care exprimă **<u>forma diferențială a principiului întâi</u>** este

$$dU = -\delta L, \tag{3.20}$$

în care am utilizat simbolul δ pentru a sublinia că nu este vorba de o diferențială, ci de o cantitate elementară de lucru mecanic (dependentă de procesul elementar prin care se realizează schimbul de lucru mecanic).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul general, când sistemul schimbă cu exteriorul atât căldură cât şi lucru mecanic, primul principiu poate fi enunţat astfel: **în orice transformare, variaţia energiei interne este egală cu suma algebrică dintre căldura şi lucrul mecanic schimbate de sistem cu mediul exterior**. Această afirmaţie nu este altceva decât conţinutul relaţiei (3.7), care, pentru un proces elementar, când stările între care evoluează sistemul sunt infinit apropiate, se poate scrie şi sub forma

$$\delta Q = dU + \delta L \,. \qquad (3.21)$$

Un **enunţ general** pentru principiul întâi se poate da evidenţiind principala caracteristică a energiei interne: **în orice transformare, variaţia energiei interne depinde numai de stările iniţială şi finală ale sistemului şi nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul în timpul transformării. Energia internă este o funcţie de stare.**

Acest enunţ al primului principiu al termodinamicii se pretează la o **formulare matematică** utilizabilă în evaluările cantitative. Pentru aceasta este suficient să scriem **condiţia ca diferenţiala energiei interne *dU* să fie diferenţială totală exactă**, adică

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy \text{ şi } \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}. \qquad (3.22)$$

Principiul întâi al termodinamicii se referă în primul rând la **conservarea energiei** în cazul proceselor mecanice şi termice. Pentru a cuprinde şi alte fenomene, trebuie să utilizăm **expresia generalizată a lucrului mecanic** (rel. 3.4), încât principiul întâi se scrie **(pentru sisteme cu masă constantă)**:

BUJIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\delta Q = dU + \sum_i X_i dY_i . \qquad (3.23)$$

Când lucrul mecanic schimbat cu exteriorul se face numai prin variația volumului, expresia principiul întâi se scrie

$$\delta Q = dU + p \cdot dV . \qquad (3.24)$$

Primul principiu al termodinamicii se bazează pe observațiile experimentale privind echivalența căldurii cu lucrul mecanic şi cele privind **imposibilitatea realizării unui perpetuum mobile de speța întâi** (un sistem care transferă energie mediului exterior sub formă de lucru mecanic, fără a primi de la acesta energie), acesta constituind un alt enunț al principiului întâi.

3.4. APLICAREA PRIMULUI PRINCIPIU AL TERMODINAMICII LA GAZUL IDEAL

Plecând de la expresia matematică a primului principiu al termodinamicii şi de la ecuația de stare a gazului ideal, vom obține o serie de relații importante, care sunt **consecințe** ale primului principiu al termodinamicii. Astfel se stabileşte legătura organică, internă, între unele constatări experimentale, aparent independente, efectuate înainte de a se fi descoperit primul principiu al termodinamicii.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Transformări izocore şi transformări izobare. Entalpia

Există câteva situaţii particulare în care primul principiu al termodinamicii are o expresie matematică foarte simplă.

În cazul când **sistemul studiat este complet izolat**, neputând schimba cu exteriorul nici căldură nici lucru mecanic, energia lui internă nu variază şi putem scrie succesiv $\delta Q=0$, $\delta L=0$ şi $dU=0$.

Când sistemul se află într-un **înveliş adiabatic**, în virtutea relaţiei $\delta Q=0$, rezultă dU=-δL. Este cazul unui sistem în care au loc numai **procese în care lucrul mecanic schimbat cu exteriorul este o funcţie de stare.**

Şi cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul poate fi o funcţie de stare în cazurile particulare când procesele cvasistatice care au loc în sistem se petrec **la presiune constantă sau la volum constant.** În procesele izocore, expresia generală a primului principiu al termodinamicii (3.24) devine $\delta Q_V=dU$, iar după integrare, $Q_V=U_2-U_1$. Deci cantitatea de căldură ce intervine într-o transformare izocoră nu depinde de stările intermediare, ci numai de stările iniţială şi finală ale sistemului.

În transformările izobare, presiunea fiind constantă, expresia (3.24) a primului principiu poate fi scrisă sub forma

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH\,,$$

care după integrare între starea iniţială 1 şi starea finală 2, devine:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H\,. \qquad (3.25)$$

În ultimele două relaţii am utilizat mărimea notată cu $H=U+pV$ şi denumită **entalpie** (K.Onnes) sau **funcţie de căldură** (Gibbs). Termenul

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este derivat de la grecescul *ενταλπεεν (entalpeen)*, care înseamnă a se încălzi. Relația (3.25) ne spune că într-o transformare izobară căldura schimbată cu mediul exterior este egală cu variația entalpiei, fiind independentă de stările intermediare.

3.5. ENERGIA INTERNĂ A GAZULUI IDEAL

Pentru ca din relațiile termodinamice generale să obținem rezultate verificabile experimental, trebuie să cunoaştem ecuația de stare a sistemului studiat, o relație între parametrii de stare de forma $f(p,V,T)=0$. Această relație se numeşte **ecuația de stare termică**, întrucât pentru stabilirea ei se cer măsurări mecanice şi de temperatură.

Uneori este necesar să cunoaştem şi **ecuația de stare calorică**, în care intervine energia internă a sistemului, pentru stabilirea căreia trebuie să efectuăm şi măsurări calorimetrice, pe lângă cele mecanice.

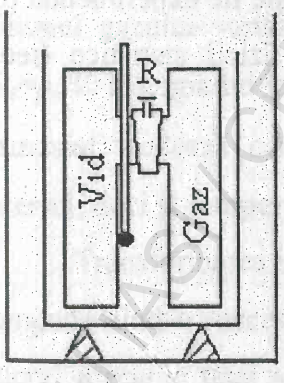


Fig. 3.6

Încă în anul 1807, Gay-Lussac a studiat dependența energiei interne a gazelor de volumul lor. Două recipiente cu pereți rigizi, unul plin cu gaz şi celălalt vidat, introduse într-un calorimetru (fig. 3.6), au fost conectate între ele cu ajutorul robinetului R. La deschiderea robinetului, gazul se destinde şi ocupă ambele recipiente. Termometrul nu indică nici o variație de

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

temperatură, deci gazul a suferit o transformare izotermă în cursul căreia n-a schimbat nici căldură, nici lucru mecanic cu mediul exterior. Energia lui internă rămâne constantă, nedepinzând nici de presiune, nici de volumul gazului, parametri care s-au schimbat.

Experiența lui Gay-Lussac, reluată de Joule în anul 1843, a condus la acelaşi rezultat: temperatura gazului rămâne constantă în urma destinderii în vid. Neschimbând nici lucru mecanic nici căldură cu exteriorul, din primul principiu rezultă că energia internă rămâne neschimbată, ca şi temperatura

$$U_1(V_1,T)=U_2(V_2,T).$$

Evident că relația de mai sus nu poate fi adevărată decât dacă ***U* nu depinde de volum.**

Experiențele lui Gay-Lussac şi Joule au fost confirmate ulterior prin experimente de mai mare sensibilitate (Joule împreună cu W. Thomson, între anii 1852 şi 1862), din care s-a putut trage concluzia că **pentru gazul ideal energia internă nu depinde de volum, ci numai de temperatură, U =U(T) (legea lui Joule)**. Forma explicită a acestei funcții, care constituie **ecuația de stare calorică** a gazului ideal, se stabileşte fie experimental prin măsurarea capacității calorice, fie cu metodele fizicii statistice (teoria cinetică).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.6. LUCRUL MECANIC ÎN TRANSFORMĂRILE REVERSIBILE ALE GAZULUI IDEAL

Lucrul mecanic efectuat prin variația volumului unui fluid se calculează cu relația cunoscută (3.3):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV ,$$

în care se presupune că valorile presiunii şi volumului sunt cunoscute în orice moment, ceea ce este posibil în cazul transformărilor cvasistatice. Pentru a putea efectua integrala de mai sus se mai cere să cunoaştem legea transformării, în speță relația între presiune şi volum, după care are loc transformarea.

Transformarea izotermă reversibilă a gazului ideal este guvernată de **legea Boyle-Mariotte**, $p_1V_1=p_2V_2=pV$. Să considerăm o cantitate de gaz ideal în echilibru şi în contact cu un termostat la aceeaşi temperatură T_1. Printr-o creştere dp infinit mică a presiunii exterioare, volumul gazului variază cu $dV<0$ (scade), gazul primind lucrul mecanic $\delta L_e=pdV$. Energia lui internă ar trebui să crească, dar fiind în contact cu un termostat, cedează cantitatea de căldură $\delta Q=-\delta L_e$, astfel încât **energia internă, deci şi temperatura gazului ideal, rămân constante.**

Transformarea izotermă reversibilă finită, din starea 1 în starea 2, se compune dintr-o succesiune de transformări izoterme reversibile elementare. Lucrul mecanic total se evaluează prin integrare conform relației (3.3) şi utilizând legea Boyle-Mariotte:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \qquad (3.26)$$

Dacă apelăm şi la ecuaţia de stare $p_1V_1 = \nu RT_1$, lucrul mecanic va avea expresia

$$L = \nu RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (3.27)$$

Fiind vorba de o transformare izotermă a gazului ideal, calculând lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior, am determinat şi cantitatea de căldură schimbată, care are aceeaşi valoare.

Transformarea adiabatică reversibilă a gazului ideal este guvernată de **legea lui Poisson**, a cărei deducere o schiţăm mai jos.

Utilizând forma diferenţială a principiul întâi pentru un proces adiabatic, ecuaţia de stare a gazului ideal, relaţia lui Robert Mayer, $C_p - C_V = R$, şi având în vedere expresia $dU = \nu C_V\, dT$, se obţine

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \qquad (3.28)$$

ceea ce constituie **ecuaţia lui Poisson sub formă diferenţială**. Efectuând integrarea ecuaţiei de mai sus de la p_1 la p_2 şi de la V_1 la V_2, se obţine

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} = pV^{\gamma} = const., \qquad (3.29)$$

unde $\gamma = C_p/C_V$ notează **exponentul adiabatic**. Relaţia obţinută exprimă **legea lui Poisson** (1781-1840) sau **legea compresibilităţii adiabatice a gazului ideal**. Curba descrisă de punctul figurativ care evoluează după legea (3.29) se numeşte **adiabată** (linia 1-2, fig. 3.7).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul ecuației de stare a gazului ideal, legea lui Poisson poate fi exprimată în variabile (T, V), $T \cdot V^{\gamma-1} = const$, sau ($T$, p), $T \cdot p^{(1-\gamma)/\gamma} = const$. Exponentul adiabatic fiind supraunitar, rezultă că **o dilatare adiabatică este însoțită de o răcire a gazului**, iar **o comprimare adiabatică duce la încălzirea gazului**. Aceste concluzii se obțin imediat şi aplicând primul principiu al termodinamicii în forma integrală.

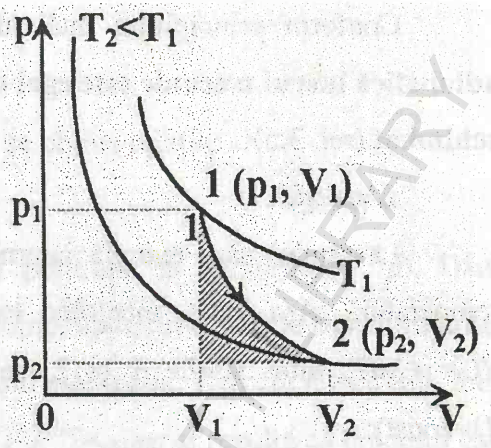


Fig. 3.7

Lucrul mecanic efectuat de gaz într-o destindere adiabatică se calculează în acelaşi mod ca în cazul transformării izoterme, dar utilizând legea lui Poisson, sub forma (3.296), obținându-se:

$$L = \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right), \qquad (3.30)$$

sau forma mai simplă:

$$L = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}. \qquad (3.31)$$

Scoțând în factor forțat în (3.31) parametrii stării inițiale şi ținând cont de (3.29), lucrul mecanic în transformarea adiabatică poate fi exprimat şi sub forma:

$$L = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right] = \frac{\nu R T_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right]. \qquad (3.32)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conform principiului întâi al termodinamicii, **în transformarea adiabatică lucrul mecanic este egal cu variația energiei interne, cu semn schimbat** (rel. 3.5):

$$L = -\Delta U .$$

La rândul său, energia internă a gazului ideal depinde numai de temperatură. Așa încât, integrând expresia diferențialei energiei interne, $dU=\nu C_V dT$, între stările 1 şi 2, se poate scrie succesiv (cu $C_V=R/(\gamma-1)$=const):

$$\Delta U = -L = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) . \quad (3.33)$$

3.7. PROCESE POLITROPE

Procesul termodinamic în care capacitatea calorică C rămâne constantă se numeşte **proces politropic** (poli-mult; tropos-cale, direcție). Toate procesele discutate mai sus sunt procese politrope, deoarece în toate cazurile capacitatea calorică este constantă. Ecuația unui proces politropic într-un gaz ideal este asemănătoare cu ecuația lui Poisson pentru procesele adiabatice.

Plecând de la expresia diferențială a primului principiu al termodinamicii (3.24), în care se substituie expresiile $\delta Q=CdT$ şi $dU=\nu C_V dT$, şi introducând indicele politropic

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V},$$

după integrarea acesteia (cu C=const) se obține relația:

$$pV^n = const, \qquad (3.34)$$

care reprezintă ecuația transformării politrope în variabile (V, p). Dând valori particulare coeficientului politropic, obținem ecuațiile transformărilor particulare studiate. Pentru n=0 procesul este izobar și avem $C=C_p$ (fig. 3.8). Dacă $n=\infty$, ecuația politropei se scrie $V \cdot P^{1/n}=const$ și rezultă că procesul este izocor, $C=C_V$. Transformarea izotermă se obține pentru $n=1$ și, implicit, rezultă $C=\infty$. În fine, pentru transformarea adiabatică avem $n=\gamma$ și

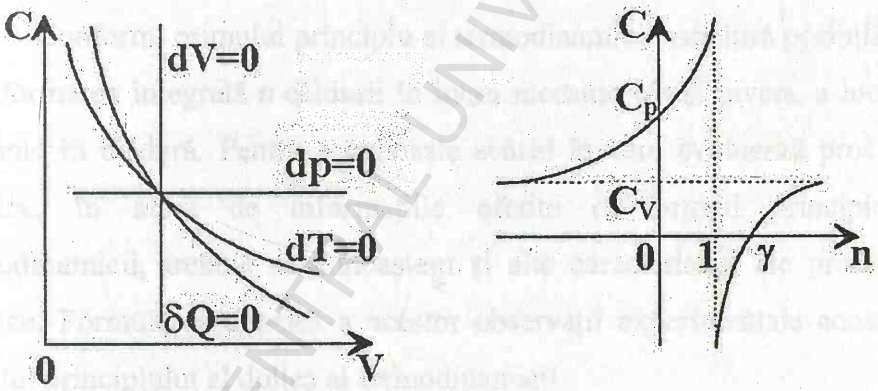


Fig. 3.8

capacitatea calorică este nulă (fig. 3.8), întrucât sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, $\delta Q=0$. În figura 3.8 sunt date curbele ce descriu diferite procese politrope, în coordonate V-p, precum și curba $C = f(n)$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

* *

*

Prin generalitatea lui, primul principiu al termodinamicii guvernează toate transformările de energie dintr-o formă în alta. Aplicând legile termodinamicii în studierea echilibrului şi evoluţiei proceselor chimice, s-a constituit termodinamica chimică, iar prin studierea problemelor legate de îmbunătăţirea randamentului motoarelor termice, s-a dezvoltat **termodinamica tehnică.** În fapt, motorul cu vapori a apărut la sfârşitul secolului al XVIII-lea (realizat de James Watt (1737-1819)), înainte de a fi fost cunoscute principiile termodinamicii, iar încercările de a-l perfecţiona au impulsionat dezvoltarea termodinamicii.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 4

AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Experimental se constată că **toate procesele naturale decurg spontan numai într-un anumit sens**. Se observă astfel că numai lucrul mecanic se poate transformă integral în căldură; transformarea căldurii în lucru mecanic se face doar parțial. Prin frecare, mişcarea ordonată, lucrul mecanic, se transformă în mişcare dezordonată, în căldură, dar procesul invers nu are loc în mod natural.

Conform primului principiu al termodinamicii este însă posibilă atât transformarea integrală a căldurii în lucru mecanic cât şi invers, a lucrului mecanic în căldură. Pentru a cunoaşte sensul în care evoluează procesele termice, în afară de informațiile oferite de primul principiu al termodinamicii, trebuie să cunoaştem şi alte caracteristici ale proceselor termice. Formularea concisă a acestor observații experimentale constituie enunțul principiului al doilea al termodinamicii.

4.1. CICLUL CARNOT. TEOREMA LUI CARNOT

Prin analogie cu maşinile care produc lucru mecanic utilizând căderile de apă, Carnot precizează condițiile de funcționare a **maşinilor**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

termice. El afirmă că: **fără o diferență de temperatură, căldura nu poate fi transformată în lucru mecanic.** Cu alte cuvinte, un **motor termic** (fig. 4.1) nu poate funcționa decât cu cel puțin două surse de căldură, **substanța de lucru** primind căldură (Q_1) de la **sursa caldă** și cedând căldură (Q_2) **sursei reci.** Prin **sursă** sau **rezervor de căldură** se înțelege **un corp care poate ceda căldură, dar nu poate efectua singur lucru mecanic.** Evident, aceste concepte constituie o **idealizare.**

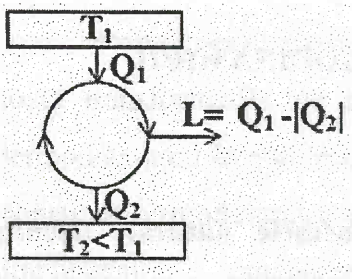


Fig. 4.1

Esențial este că nu întreaga cantitate de căldură primită de sistem în cursul procesului ciclic se transformă în lucru mecanic. Într-adevăr, aplicând primul principiu al termodinamicii, $L = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| < Q_1$, rezultă că numai diferența dintre căldura primită și aceea cedată se regăsește sub formă de lucru mecanic (energie "utilă"). Fracțiunea din căldura (energia) absorbită care este transformată în lucru mecanic (energia cedată mediului exterior) reprezintă, prin definiție, **randamentul mașinii termice**, $\eta = L/Q_1$, mărime adimensională subunitară:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \qquad (4.1)$$

O importanță deosebită în formularea principiului al doilea al termodinamicii a avut-o noțiunea de **motor termic reversibil,** ca și **ciclul reversibil** introdus de **Carnot**, deși reprezintă numai idealizări, **cazuri limită nerealizabile în practică.** Pentru ca un motor termic să funcționeze reversibil, trebuie să satisfacă atât condiția de **reversibilitate termică,**

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precum şi condiţiile de **reversibilitate mecanică.** Condiţiile de reversibilitate termică sunt îndeplinite de **ciclul biterm (două izvoare de căldură) reversibil, propus de Carnot, format din două transformări izoterme reversibile şi două transformări adiabatice reversibile.**

Ciclul Carnot (fig. 4.2) poate fi parcurs atât într-un sens dat, cât şi în celălalt. În **sensul motor** (12341), el corespunde unui **motor termic,** iar în **sensul receptor** (14321) corespunde unei **maşini frigorifice.** Toate mărimile care intervin în ciclul motor sunt egale în valoare absolută cu cele ce intervin în ciclul receptor, fiind vorba de unul şi acelaşi ciclu Carnot, corespunzător unei maşini termice ideale, reversibile.

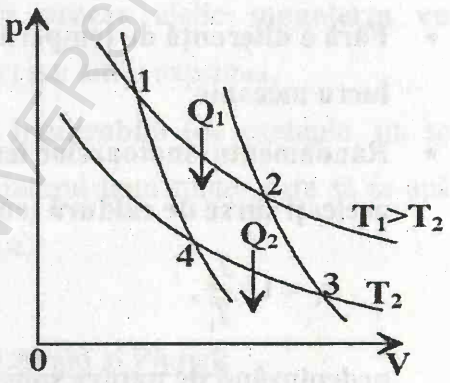


Fig. 4.2

Presupunând că substanţa de lucru este gazul ideal, randamentul ciclului Carnot se calculează uşor, plecând de la relaţia (4.1), în care se calculează căldurile Q_1 şi Q_2 schimbate de sistem cu cele două rezervoare de căldură şi se ţine cont de legea transformării adiabatice a gazului pe ramurile 2-3 şi 4-1. În final se obţine expresia **randamentului maşinii termice ideale:**

$$\eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (4.2)$$

Aşadar, **randamentul unei maşini termice reversibile nu depinde de natura substanţei de lucru, ci numai de temperaturile celor două izvoare de căldură.**

4.2. ENUNȚURI ALE PRINCIPIULUI AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Utilizând noțiunea de mașină termică reversibilă, Carnot a formulat următorul enunț:

Teorema lui Carnot

- **Fără o diferență de temperatură căldura nu poate fi transformată în lucru mecanic.**
- **Randamentul motoarelor termice reversibile care funcționează între aceleași surse de căldură (cu temperaturile T_1 și T_2) este același,**

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

nedepinzând de natura substanței de lucru.

- **Randamentul oricărui motor termic ireversibil care funcționează între două temperaturi date nu poate fi mai mare decât randamentul unui motor reversibil (Carnot) care funcționează între aceleași temperaturi.**

Enunțul lui Kelvin

Mașinile termice în care substanța de lucru schimbă căldură cu două surse (izvoare) de căldură se numesc **mașini biterme**. Dacă schimbul de căldură se face numai cu un singur izvor, atunci transformarea se numește

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

monotermă. De exemplu, un corp este încălzit prin frecare, iar apoi cedează căldură mediului exterior, revenind la temperatura inițială. Ciclul este închis, corpul a primit lucru mecanic şi a cedat căldură. Asemenea transformări sunt uşor de realizat şi chiar sunt inevitabile. În schimb, **procesele ciclice monoterme în care sistemul primeşte căldură şi efectuează lucru mecanic sunt imposibile.**

Rezultă astfel formularea dată de **W. Thomson (Lord Kelvin)** principiului al doilea al termodinamicii:

- **este imposibil să se realizeze un proces ciclic monoterm cu producere de lucru mecanic** (exterior) sau altfel exprimat,
- **o maşină termică monotermă este irealizabilă** (de exemplu, nu se poate pune în mişcare un vapor cu ajutorul unui motor care să ia apă caldă din ocean şi să o restituie mai rece).

Formulările date de Clausius, Ostwald şi Planck

O formulare echivalentă cu cea dată de Kelvin, deşi pare diferită, este aceea a lui **Clausius:**

- **nu este posibil un proces al cărui singur rezultat să fie trecerea căldurii de la un corp mai rece la unul mai cald.**

Evident că putem realiza trecerea căldurii de la un corp rece la unul mai cald utilizând maşini frigorifice, dar aceasta înseamnă că are loc şi un proces suplimentar prin efectuarea unui lucru mecanic asupra substanței de lucru utilizate.

BCU "I.C. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducând noțiunea de **perpetuum mobile de speța a doua**, înțelegând prin aceasta o mașină termică monotermă, **Ostwald** enunță principiul al doilea al termodinamicii prin altă negație:

- **este imposibilă realizarea unui perpetuum mobile de speța a doua.**

Planck a dat o formulare identică în conținut cu a cea a lui Kelvin:

- **nu este posibilă construcția unei mașini cu acțiune periodică (ciclică) al cărui singur rezultat să fie ridicarea unei greutăți pe seama răcirii unui rezervor de căldură.**

Enunțurile de mai sus nu exclud posibilitatea unor transformări monoterme cu efectuare de lucru mecanic, dar acestea nu sunt transformări ciclice, sau sunt însoțite de alte fenomene de compensare. De exemplu, un gaz închis într-un cilindru cu piston, fiind încălzit va ridica pistonul efectuând lucru mecanic, dar gazul nu revine în starea inițială, procesul nu este ciclic.

Se poate demonstra că toate aceste formulări primare ale principiului al doilea al termodinamicii sunt echivalente între ele. Pe lângă aceste formulări, un enunț mai riguros poate fi dat prin introducerea noțiunii de **entropie**.

♦4.3. TEMPERATURA TERMODINAMICĂ

Kelvin a arătat încă în 1848 că teorema lui Carnot poate fi utilizată pentru definirea unei scări raționale de temperaturi, care să nu depindă nici de substanța termometrică şi nici de modul cum este construit termometrul.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Teorema lui Carnot, exprimată prin relația (4.2), afirmă că randamentul unui ciclu Carnot depinde numai de temperaturile izotermelor pe care se desfăşoară. Considerăm un ciclu Carnot mărginit de izotermele cu temperaturile t_1 şi t_2 variabile în raport cu temperatura t_3 fixă, luată ca parametru arbitrar (fig. 4.3).

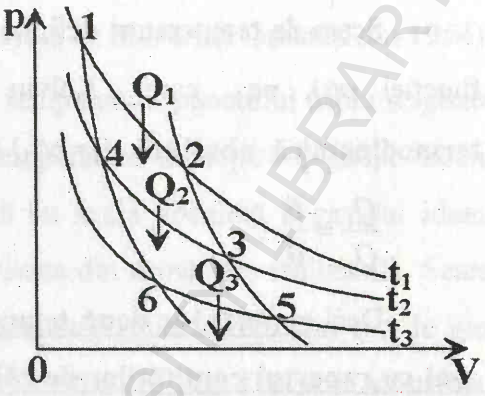


Fig. 4.3

Din relația (4. 1) se poate scrie

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}=f(t_1,t_2), \qquad (4.3)$$

adică raportul căldurilor schimbate de sistem cu cele două surse de căldură fiind indiferent de natura sistemului, se poate exprima cu ajutorul unei funcții universale $f(t_1, t_2)$, care depinde numai de scara de temperaturi aleasă pentru măsurarea lui t_1 şi t_2.

Scriind relația (4.3) şi pentru ciclurile 4356, 1256, rezultă:

$$\frac{Q_2}{Q_3}=f(t_2,t_3);\ \frac{Q_1}{Q_3}=f(t_1,t_3)$$

şi în final:

$$f(t_1,t_2)=\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{f(t_1,t_3)}{f(t_2,t_3)}$$

Această relație este valabilă pentru orice valoare a parametrului t_3, căci dacă membrul stâng nu depinde de t_3, atunci nici membrul drept nu depinde de acest parametru. Ca urmare, putem scrie

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\rho(t_1)}{\rho(t_2)}. \qquad (4.4)$$

Scara de temperaturi definită în acest mod depinde numai de forma funcției $\rho(t)$, pe care Kelvin a ales-o drept **temperatură termodinamică absolută**: $\theta_1=\rho(t_1)$ și $\theta_2=\rho(t_2)$. Așadar, se poate scrie:

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\theta_1}{\theta_2}. \qquad (4.5)$$

Deci **raportul a două temperaturi în scara termodinamică este egal cu raportul cantităților de căldură schimbate cu sursa caldă și cu sursa rece de o mașină termică reversibilă care lucrează între acele temperaturi**. **Fenomenul termic, un ciclu biterm reversibil, și termometrul, constituit dintr-o mașină termică reversibilă, nu fac să intervină în nici un fel proprietățile substanței de lucru**. Prin relația (4.5) temperatura nu este încă definită complet, deoarece prin măsurarea lui Q_1 și Q_2 putem afla numai raportul a două temperaturi. Pentru determinarea temperaturii trebuie să alegem un **reper în scara temperaturilor, un punct fix,** sau să fixăm valoarea intervalului între două puncte fixe, prin aceasta definind gradul ca unitate de măsură.

Măsurarea temperaturii absolute prin metode calorimetrice este irealizabilă, ca și mașina termică reversibilă care funcționează pe un ciclu Carnot, un ciclu ideal. Dar observăm că **scara termodinamică absolută coincide cu scara gazului ideal**, fapt confirmat de coincidența expresiei randamentului ciclului Carnot rezultată pe baza relației (4.5), care exprimă de fapt teorema lui Carnot, cu expresia dedusă prin utilizarea legilor de transformare ale gazului ideal. Deci temperatura termodinamică absolută

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este identică cu temperatura definită pe baza legilor gazului ideal. **Punctul fix sau reperul ales este acelaşi, temperatura punctului triplu al apei T_{tr}=273,16 K** (A 10-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi din 1954). Alegerea este determinată de faptul că temperatura punctului triplu se poate măsura cu precizie mai mare decât temperatura de topire a gheţii. Scara termodinamică absolută,. fiind identică cu scara absolută a gazului ideal, devine realizabilă în măsura în care aceasta din urmă este realizabilă. Scara de temperaturi stabilită cu ajutorul termometrului cu heliu (în loc de gaz ideal!) se abate de la scara absolută cu 0,05 K pentru T<100 K şi cu mai puţin de 0,01 K pentru T>100 K.

4.4. CĂLDURA REDUSĂ. DEFINIREA ENTROPIEI

Formulările principiului al doilea al termodinamicii menţionate nu cuprind relaţii cantitative, ci numai afirmaţii de interdicţie pentru anumite procese. Singura relaţie care decurge din teorema lui Carnot se referă la egalitatea raporturilor temperaturilor surselor de căldură şi a cantităţilor de căldură schimbate cu acele surse de o maşină bitermă reversibilă:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \qquad (4.6)$$

Relaţia de mai sus este echivalentă cu afirmaţia că randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperatura izvoarelor de căldură:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (4.7)$$

Generalizând relația (4.7), vom ajunge la un alt enunț al principiului al doilea al termodinamicii. Din această relație rezultă imediat **egalitatea căldurilor reduse**

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}, \qquad (4.8)$$

dacă numim **căldură redusă raportul dintre căldura schimbată cu o anumită sursă de căldură şi temperatura acelei surse.** Pentru un ciclu Carnot se vede uşor că, indiferent de drum, 1-2-3 sau 1-4-3 (fig. 4.2), căldura redusă schimbată de sistem la trecerea din starea 1 în starea 3 este aceeaşi. Ca urmare, **căldura redusă este o funcție de stare, nu o funcție de proces.**

Relația (4.8) se poate scrie ca o sumă algebrică dacă se consideră **pozitivă căldura primită de sistem şi negativă căldura cedată de sistem.** În felul acesta obținem **egalitatea lui Clausius pentru un proces biterm reversibil:**

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

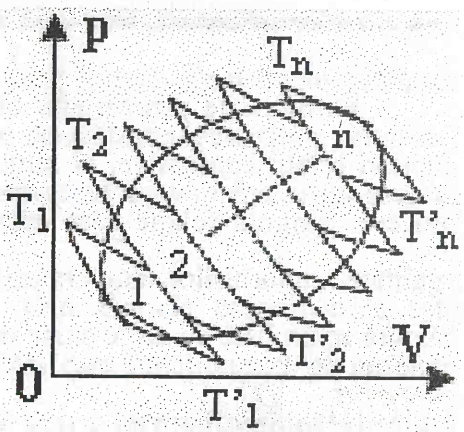


Fig. 4.4

În cazul unui **proces politerm**, în care se poate presupune că sistemul schimbă căldură cu *n* surse, aria ciclului poate fi împărțită în cicluri Carnot mărginite de *n* izoterme şi *n* adiabate (fig. 4.4). Dacă aceste cicluri

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sunt suficient de mici, ele pot acoperi cu suficientă precizie suprafața ciclului politerm. Sistemul se destinde pe izotermele T_1, T_2,... T_n, primind cantitățile de căldură ΔQ_1, ΔQ_2, ...ΔQ_n, și se comprimă pe izotermele T'_1, T'_2, ...T'_n, cedând cantitățile de căldură $\Delta Q'_1$, $\Delta Q'_2$, ...$\Delta Q'_n$. Pentru ciclurile Carnot elementare putem scrie:

$$\frac{|\Delta Q_1|}{T_1} = \frac{|\Delta Q'_1|}{T'_1}; \frac{|\Delta Q_2|}{T_2} = \frac{|\Delta Q'_2|}{T'_2}; \text{ etc.}$$

Observăm că scriind aceste egalități pentru toate ciclurile Carnot și însumându-le, o parte din termeni se vor reduce reciproc, deoarece pe toate laturile (izotermele) comune a două cicluri căldura cedată de un ciclu este egală cu cea primită de celălalt. Ca urmare, vor rămâne numai termenii necompensați reprezentând căldurile reduse de pe izotermele ce mărginesc ciclul corespunzător procesului politerm. Considerând negative căldurile cedate, rezultatul însumării se poate scrie astfel:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{rev} = 0, \qquad (4.9)$$

ceea ce reprezintă **egalitatea lui Clausius pentru un ciclu politerm reversibil.** Pentru un număr foarte mare de surse (termostate), suma se transformă în integrală pe un contur închis și egalitatea lui Clausius capătă forma

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0. \qquad (4.10)$$

Se știe că, dacă integrala unei funcții de-a lungul unui drum închis este nulă, atunci acea funcție nu depinde de drum și este o funcție de stare. Funcția de stare ce intervine în relația de mai sus a fost denumită **entropie**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(de la cuvântul grecesc "en-tropein", care înseamnă a transforma) şi s-a notat cu litera *S*. Ca urmare, se poate scrie:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \text{ şi } \oint dS = 0 . \qquad (4.11)$$

Relaţiile (4.11) reprezintă **relaţii pentru definirea entropiei ca o funcţie de stare a sistemului**. **Entropia este determinată numai până la o constantă arbitrară, ca şi în cazul energiei interne**.

Unitatea de măsură pentru entropie rezultă imediat din (4.11); ea este J/kg.

Diferenţa între entropiile corespunzătoare la două stări de echilibru, 1 şi 2, este egală cu căldura redusă pe care trebuie să o schimbe sistemul cu mediul exterior pentru a trece din starea 1 în starea 2 prin orice proces reversibil. Aceasta ne permite să calculăm **variaţia entropiei în procesele reversibile** pe baza relaţiei:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} . \qquad (4.12)$$

4.5. PROCESE IREVERSIBILE. INEGALITATEA LUI CLAUSIUS

Teorema lui Carnot afirmă că randamentul unei maşini termice ireversibile este mai mic decât randamentul unei maşini termice reversibile

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care funcţionează între aceleaşi surse de căldură. Adică este vaalbilă inegalitatea:

$$\frac{|Q_1|-|Q_2|}{Q_1} < \frac{T_1-T_2}{T_1},$$

de unde se ajunge imediat la relaţia:

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} < 0$$

şi considerând negativă căldura cedată şi pozitivă cea primită, relaţia de mai sus poate fi scrisă ca o sumă algebrică:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \qquad (4.13)$$

ceea ce constituie **inegalitatea lui Clausius pentru un proces biterm.** Ea poate fi generalizată şi pentru un proces politerm, urmând acelaşi raţionament ca în cazul generalizării egalităţii lui Clausius (rel. 4.9). Ca urmare, pentru un sistem care schimbă căldură cu n surse, vom obţine relaţia:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{rev} < 0, \qquad (4.14)$$

în care, pentru un număr foarte mare de surse cu temperaturi foarte apropiate, trecând la limită, suma se transformă în integrală pe un contur închis:

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0. \qquad (4.15)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Temperaturile care intervin în inegalitatea lui Clausius sunt temperaturile surselor cu care sistemul schimbă căldură. Ele coincid cu temperatura sistemului numai în cazul proceselor reversibile.

4.6. PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII-PRINCIPIUL CREŞTERII ENTROPIEI

Raţionamentele expuse în paragrafele anterioare, pe baza cărora am introdus noua funcţie de stare numită entropie, s-au referit numai la procese reversibile, ciclice sau deschise. Noua funcţie de stare, entropia, depinzând numai de starea finală şi starea iniţială, este definită prin relaţiile (4.11) numai pentru procese reversibile. Pe de altă parte, inegalitatea lui Clausius (4.15) se referă la procesele ireversibile.

Pentru a vedea ce se întâmplă cu entropia unui sistem care suferă o transformare ireversibilă, să presupunem că sistemul trece din starea 1 în starea 2 printr-un proces ireversibil, 1-i-2 (fig. 4.5). Revenirea în starea 1 se face printr-un proces reversibil pe drumul 2-r-1. Transformarea ciclică 1-i-2-r-1 este o transformare ireversibilă. Pentru o transformare ciclică reversibilă sau ireversibilă, inegalitatea lui Clausius (4.15), combinată cu egalitatea (4.10), se scrie sub forma generală:

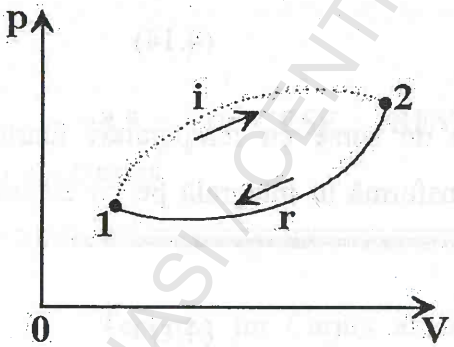


Fig. 4.5

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

semnul egal corespunzând proceselor reversibile.

În cazul procesului ciclic descris mai sus, integrala pe curba închisă poate fi descompusă în două integrale, evidențiind cele două porțiuni de drum, reversibil şi ireversibil

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} + \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} \leq 0. \qquad (4.16)$$

Integrala pe drumul reversibil poate fi înlocuită cu variația entropiei, conform relației (4.12)

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} + S_1 - S_2 \leq 0 \text{ sau } S_2 - S_1 = \Delta S \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} . \qquad (4.17)$$

Relația de mai sus exprimă faptul că variația entropiei la trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru în alta nu poate fi mai mică decât suma căldurilor reduse schimbate de sistem cu mediul exterior. Pentru un sistem izolat adiabatic, având δQ=0, rezultă:

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq 0 \text{ sau } S_2 \geq S_1 . \qquad (4.18)$$

Ultima relație exprimă **legea creşterii entropiei** în sistemele izolate adiabatic, indicând **sensul de evoluție a proceselor.**

Pe baza acestei relații putem enunța principiul al doilea al termodinamicii în modul următor:

în sisteme izolate adiabatic, entropia creşte în procesele ireversibile şi rămâne constantă în procesele reversibile. Orice proces care are loc într-un sistem izolat adiabatic se desfăşoară în sensul în

BOUNDS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care entropia creşte. Entropia atinge o valoare maximă când sistemul ajunge în starea de echilibru termodinamic.

Într-un sistem deschis, care schimbă căldură şi lucru mecanic cu mediul exterior, procesele se desfăşoară tot în sensul creşterii entropiei, dar în acest caz trebuie să luăm în considerare entropia sistemului şi a mediului exterior împreună.

Expresia matematică a principiului al doilea, sau **principiul entropiei**, se poate scrie sub **formă integrală**:

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right) \le 0;\ \oint dS = 0, \qquad (4.19)$$

sau sub **formă diferenţială**:

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}. \qquad (4.20)$$

Combinând această relaţie cu expresia principiului întâi, se obţine **relaţia fundamentală a termodinamicii**:

$$TdS \ge dU + \delta L. \qquad (4.21)$$

Principiul al doilea al termodinamicii are un caracter foarte general, dar el nu poate fi extins dincolo de limitele experienţei care l-a generat. Clausius a încercat să-l aplice întregului Univers şi a ajuns la concluzia inevitabilităţii morţii termice a Universului (uniformizarea temperaturii în Univers). Greşeala constă în utilizarea unor noţiuni ca "sistem izolat" sau "sistem în echilibru", care nu au sens în cazul Universului, dar sunt esenţiale în enunţarea legii creşterii entropiei.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.7. METODE DE CALCUL AL VARIAȚIEI ENTROPIEI

Entropia este o mărime care, în general, **nu poate fi măsurată direct.** De aici decurge şi importanța metodelor de calcul al variației entropiei. În cazul proceselor reversibile, apelăm la legile care guvernează aceste procese. Determinarea variației entropiei într-un proces ireversibil este o operație mai complicată. În unele cazuri simple se poate determina variația entropiei imaginând un proces reversibil care duce sistemul din starea inițială în aceeaşi stare finală ca şi procesul ireversibil. Entropia depinzând numai de stările sistemului, variația ei va fi aceeaşi atât în procesul reversibil, cât şi în procesul ireversibil.

a) Schimbarea stării de agregare a unei substanțe are loc la temperatură constantă, dacă presiunea este constantă. Procesul este şi reversibil, dacă temperatura celor două faze (de exemplu solidă şi lichidă) rămâne foarte apropiată de temperatura de transformare. În acest caz, variația de entropie este

$$\Delta S = S_{lic} - S_{sol} = \int_0^Q \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = \frac{Q}{T}. \qquad (4.22)$$

Cantitatea de căldură Q se exprimă în funcție de căldura latentă specifică λ şi de masa sistemului M, încât se poate scrie:

$$S_{lic} - S_{sol} = \frac{M\lambda}{T}. \qquad (4.23)$$

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

Observăm că entropia este o mărime extensivă, depinzând de masa sistemului. Mai observăm că, deşi procesul este reversibil, entropia sistemului creşte, deoarece acesta primeşte căldură din mediul exterior.

b) Pentru **transformările reversibile ale gazului ideal**, calcularea variației entropiei este de asemenea o operație relativ simplă. Ecuația fundamentală a termodinamicii pentru procese reversibile ne dă **variația elementară a entropiei**:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}, \qquad (4.24)$$

iar în urma integrării şi utilizării ecuației de stare, obținem:

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln\frac{V_2}{V_1} \text{ sau } \Delta S = \nu C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln\frac{p_2}{p_1}. \qquad (4.25)$$

Pentru procesele adiabatice este evident că avem $\Delta S=0$, iar pentru celelalte procese, relațiile (4.25) se simplifică (se reduc la un termen) impunând condițiile: $V_1=V_2$, $p_1=p_2$ sau $T_1=T_2$.

c) Destinderea liberă în vid a gazului ideal, în condiții adiabatice, este un proces ireversibil. Pentru a calcula variația de entropie în acest proces, trebuie să găsim un proces reversibil prin care sistemul să ajungă în aceeaşi stare finală.

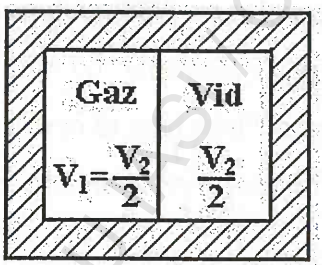


Fig. 4.6

Să ne referim la un gaz închis într-un vas de volum $V_1=V_2/2$, având posibilitatea să se destindă în vid până la volumul total V_2 (fig. 4.6). Sistemul fiind izolat adiabatic, nu schimbă căldură cu exteriorul, iar destinderea având loc în

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

vid, gazul nu efectuează lucru mecanic împotriva forțelor exterioare. Deci variația energiei interne trebuie să fie egală cu zero. Pentru gazul ideal aceasta înseamnă că temperatura lui nu se modifică. Deci starea inițială şi starea finală se află pe aceeaşi izotermă. Ca urmare, variația de entropie se va calcula analog cazului unui proces izoterm reversibil, obținând expresia

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (4.26)$$

Aşadar **entropia creşte** în acest **proces adiabatic ireversibil,** în conformitate cu **legea creşterii entropiei.**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 5

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

POTENȚIALE TERMODINAMICE

♦5.1. METODA POTENȚIALELOR TERMODINAMICE

Noțiunea de **potențial termodinamic** este o extindere a noțiunii de potențial din alte capitole ale fizicii, păstrându-şi caracteristica de a lua valori extreme în stările de echilibru. **Metoda potențialelor termodinamice** se bazează pe utilizarea unor **funcții de stare** care, pentru a fi potențiale termodinamice, trebuie să îndeplinească o serie de **condiții**:

- **variația funcției într-un anumit proces să fie egală cu lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior;**
- **derivatele parțiale ale funcției în raport cu unele variabile de stare să exprime alte variabile de stare ale sistemului;**
- **în starea de echilibru a sistemului, funcția respectivă ia valori de extremum** (maxim sau minim).

Aşadar, **un potențial termodinamic, împreună cu derivatele sale, determină complet starea sistemului**.

Nu orice funcție de stare poate fi şi potențial termodinamic. De exemplu, entropia este o funcție de stare dar, nesatisfăcând prima dintre condițiile de mai sus, nu este potențial termodinamic. **O funcție de stare poate fi potențial termodinamic dacă este exprimată în funcție de anumite variabile independente**, numite **variabile naturale**, dar încetează

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de a fi potențial termodinamic dacă se exprimă în funcție de alte variabile. De exemplu, energia internă este potențial termodinamic dacă se exprimă în funcție de entropie și volum, dar nu mai este potențial termodinamic dacă se exprimă ca funcție de temperatură și volum.

Pentru a defini potențialele termodinamice, se aleg **câte două variabile independente (una termică și una mecanică)**, pentru fiecare potențial, din următoarele patru: **entropie, volum, temperatură și presiune.**

♦5. 2. ENERGIA INTERNĂ, $U(S, V)$

Ecuația fundamentală a termodinamicii pentru transformări reversibile (4.20) ne dă direct diferențiala energiei interne

$$dU = TdS - pdV\,, \tag{5.1}$$

ca funcție de **două variabile de stare**, una **termică** (S) și alta **mecanică** (V), acestea fiind **variabilele naturale ale energiei interne**, $U=U(S, V)$.

Derivatele sale de ordinul întâi ne dau ceilalți doi parametri de stare: presiunea și temperatura. Într-adevăr, scriind că **energia internă, care este funcție de stare, admite diferențială totală exactă:**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{5.2}$$

și identificând coeficienții din (5.2) și (5.1), obținem:

$$T(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ și } p(S,V) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S . \tag{5.3}$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Derivatele de ordinul al doilea ne dau alte caracteristici ale sistemului: **capacitatea calorică la volum constant, νC_V, şi coeficientul de compresibilitate adiabatică, κ_S:**

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T\left(\frac{dT}{\delta Q}\right)_V = \frac{T}{\nu C_V} \text{ sau } \nu C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}, \quad (5.4)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V \cdot \kappa_S} \text{ sau } \kappa_S = \frac{1}{V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S}. \quad (5.5)$$

Egalând derivatele parțiale mixte de ordinul al doilea, în virtutea faptului că energia internă, ca funcție de stare, admite diferențială totală exactă, obținem una din **relațiile lui Maxwell**:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \quad (5.6)$$

În conformitate cu principiul întâi al termodinamicii, variația energiei interne a sistemului într-o transformare adiabatică este $\Delta U = -L_{ad}$, satisfăcând în modul acesta prima dintre condițiile pe care trebuie să le îndeplinească potențialele termodinamice (variația funcției caracteristice să fie egală cu lucrul mecanic).

La echilibru termodinamic, variațiile infinitezimale ale entropiei şi volumului din (5.3) sunt egale cu zero, deci şi variația energiei interne, care **ia valoarea minimă.**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

♦5.3. ENTALPIA, *H(S, p)*

Semnificația fizică a entalpiei rezultă din cele prezentate în paragraful 3.4.

Diferențiind **entalpia, definită prin relația** (3.25):

$$H = U + pV, \tag{5.7}$$

și eliminând energia internă cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii, vom obține diferențiala entalpiei ca funcție de S și p, **variabilele naturale:**

$$dH = TdS + Vdp. \tag{5.8}$$

Scriind, pe de altă parte, diferențiala entalpiei ca funcție de stare:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dp \tag{5.9}$$

și identificând-o cu (5.8) se obțin expresiile celorlalți doi parametri de stare:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \text{ și } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \tag{5.10}$$

Derivatele de ordinul al doilea, ca și în cazul energiei interne, conduc la **expresia capacității calorice la presiune constantă**

$$\nu C_p = \frac{T}{(\partial^2 H / \partial S^2)_p} \tag{5.11}$$

și la **expresia coeficientului de compresibilitate adiabatică**

$$\kappa_S = -\frac{(\partial^2 H / \partial p^2)_S}{V}. \tag{5.12}$$

Din egalitatea derivatelor parțiale mixte de ordinul al doilea vom obține **a doua relație a lui Maxwell**:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S . \qquad (5.13)$$

Entalpia este o funcție caracteristică utilizată mult în termodinamica chimică.

♦5.4. ENERGIA LIBERĂ, *F(T,V)*

Energia internă şi entalpia derivă direct din primul principiu al termodinamicii, în timp ce următoarele două funcții caracteristice, energia liberă şi entalpia liberă, sunt legate mai mult de principiul al doilea al termodinamicii. Primele două, fiind exprimate în funcție de entropie (măsurabilă numai indirect), sunt mai puțin practicabile în comparație cu ultimele două, care se exprimă în funcție de parametri direct măsurabili (*T* şi *V* sau *T* şi *p*).

Pentru un sistem pur mecanic sau izolat adiabatic, am văzut că lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu variația energiei interne luată cu semn schimbat, $L=-\Delta U$. Dacă sistemul poate schimba şi căldură cu mediul exterior, atunci, în virtutea primului principiu al termodinamicii, lucrul mecanic va fi egal cu $L=-\Delta U+Q$.

Să considerăm că sistemul termodinamic se află în contact cu mediul exterior care are peste tot temperatura T şi să presupunem că are loc o transformare monotermă oarecare (sistemul schimbând căldură cu o singură sursă, mediul exterior). Legea creşterii entropiei pentru acest proces se scrie în forma:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq S_f - S_i , \qquad (5.14)$$

unde indicii "*i*" şi "*f*" notează respectiv stările iniţială şi finală ale sistemului.

Întrucât sistemul primeşte căldură la temperatură constantă, putem scoate de sub semnul integrală factorul $1/T$ şi prin integrare obţinem:

$$Q = \int_i^f \delta Q \leq T(S_f - S_i) , \qquad (5.15)$$

ceea ce reprezintă limita superioară a cantităţii de căldură pe care sistemul o poate primi de la mediul exterior. Ea este atinsă numai în cazul proceselor reversibile. Dacă ţinem seama că pentru această transformare variaţia energiei interne este $\Delta U = U_f - U_i$, iar cantitatea de căldură este dată de relaţia (5.15), atunci lucrul mecanic maxim efectuat de sistem în timpul acestui proces este:

$$L \leq -(U_f - U_i) + T(S_f - S_i) . \qquad (5.16)$$

Valoarea maximă a lucrului mecanic se obţine numai în transformările reversibile.

Grupând, în relaţia de mai sus, termenii care se referă la starea iniţială şi cei care se referă la starea finală, obţinem:

$$L \leq -(U_f - TS_f) + (U_i - TS_i) , \qquad (5.17)$$

ceea ce evidenţiază că **lucrul mecanic este dat de variaţia unei noi funcţii de stare pe care o vom numi energie liberă**, notată cu ***F***:

$$F = U - TS . \qquad (5.18)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numai această parte din energia internă a sistemului este liberă să se transforme în lucru mecanic. Cu ajutorul lui (5.18), relația (5.17) poate fi scrisă mai concis sub forma:

$$L \leq -F_f + F_i = -\Delta F, \qquad (5.19)$$

ceea ce exprimă că **<u>într-o transformare reversibilă izotermă, lucrul mecanic efectuat de sistemul care schimbă căldură numai cu mediul exterior este egal cu micşorarea energiei libere a sistemului</u>**. În procesele ireversibile, micşorarea energiei libere dă numai limita superioară a lucrului mecanic efectuat de sistem.

Din compararea relației (5.19) cu expresia primului principiu pentru procese adiabatice, se observă că **în procesele izoterme energia liberă joacă rolul energiei interne în procesele adiabatice.**

Aşadar, energia liberă este funcție de stare, iar descreşterea ei reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem în procese izoterme. Dacă impunem transformării şi condiția ca lucrul mecanic schimbat cu exteriorul să fie nul, atunci din relația (5.19) rezultă:

$$F_f \leq F_i. \qquad (5.20)$$

Deci în condiții de izolare dinamică, dacă sistemul este în contact termic la temperatura T cu mediul exterior, energia liberă a sistemului nu poate să crească. În consecință, **dacă energia liberă este minimă, sistemul se află în stare de echilibru, ceea ce justifică denumirea de potențial termodinamic.**

Diferențiind relația (5.18), din care se elimină energia internă cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii, rezultă:

$$dF = -SdT - pdV, \qquad (5.21)$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

adică diferențiala energiei libere în variabile naturale. **Temperatura și volumul sunt variabilele naturale ale energiei libere**.

Scriind expresia diferențialei totale exacte a lui $F=F(T,V)$ și identificând-o cu relația (5.21), rezultă:

$$S(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ și } p(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad (5.22)$$

iar derivatele de ordinul al doilea dau:

$$\nu C_V=-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \text{ și } \kappa_T=\frac{1}{V(\partial^2 F/\partial p^2)_V}. \qquad (5.23)$$

Egalitatea derivatelor parțiale mixte de ordinul al doilea ne conduce la **a treia relație a lui Maxwell**:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}=\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\Rightarrow\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (5.24)$$

♦5.5. ENTALPIA LIBERĂ SAU POTENȚIALUL GIBBS, *G(T, p)*

În paragrafele anterioare am definit funcțiile caracteristice *U(S, V)*, *H(S, p)* și *F(T, V)*, arătând că sunt și potențiale termodinamice. Variabila independentă *S* fiind o mărime ce nu poate fi măsurată direct, se preferă utilizarea energiei libere care depinde de *T* și *V*. Pentru procesele în care starea sistemului este determinată de temperatură și presiune, se definește o altă funcție caracteristică, având ca variabile naturale tocmai acești parametri.

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm o **transformare izotermă şi izobară** (de exemplu o shimbare a stării de agregare), deci o transformare care are loc la T şi p constante. Prin această transformare sistemul trece din starea inițială în care are volumul V_i, în starea finală, caracterizată prin volumul V_f. Lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior în cursul transformării este

$$L = p(V_f - V_i). \tag{5.25}$$

Transformarea fiind izotermă, putem utiliza relația (5.19) în care înlocuind pe (5.25), obținem:

$$p \cdot V_f - p \cdot V_i \leq -F_f + F_i, \tag{5.26}$$

sau, după gruparea termenilor pentru starea inițială şi cea finală:

$$F_f + p \cdot V_f \leq F_i + p \cdot V_i. \tag{5.27}$$

În modul acesta suntem conduşi la introducerea unei noi funcții de stare:

$$G = F + p \cdot V, \tag{5.28}$$

notate cu G, care poartă numele de funcția lui Gibbs sau entalpia liberă. Ultima denumire rezultă din faptul că introducând în relația de definiție expresia energiei libere, se obține o expresie asemănătoare cu relația de definiție a energiei libere:

$$G = H - T \cdot S. \tag{5.29}$$

Din relația (5.27) se vede că **într-o transformare izotermă şi izobară entalpia liberă nu poate să crească**:

$$G_f \leq G_i. \tag{5.30}$$

Prin urmare, **în starea de echilibru termodinamic a sistemului, entalpia ia valoarea minimă.**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuând diferențiala entalpiei libere (rel. 5.28) și ținând cont de expresia diferențialei energiei libere, rezultă:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

și cu ajutorul ecuației fundamentale a termodinamicii, se obține:

$$dG = -SdT + Vdp\,. \tag{5.31}$$

Ultima relație exprimă diferențiala entalpiei libere în variabilele sale naturale, T și p: $G=G(T, p)$. Derivatele de ordinul întâi ne dau ceilalți doi parametri de stare:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ și } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \tag{5.32}$$

iar derivatele de ordinul al doilea conduc la capacitatea calorică (izobară) și coeficientul de compresibilitate (izotermă):

$$\nu C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \text{ și } \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial p^2}\right)_T. \tag{5.33}$$

Derivatele parțiale mixte de ordinul al doilea ne conduc la **a patra relație a lui Maxwell**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5.34}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.6. SISTEME CU NUMĂR VARIABIL DE PARTICULE. POTENȚIALUL CHIMIC

Definiția dată sistemului termodinamic precizează că acesta conține un număr mare de particule (atomi, molecule, etc.), separate doar mintal de mediul exterior, interacțiunile cu acesta nefiind excluse. Aceste interacțiuni se pot realiza prin **schimb de căldură şi de lucru mecanic, dar şi prin schimb de substanță**. Pentru studierea acestor fenomene trebuie să dăm o formulare adecvată ecuației fundamentale a termodinamicii, precum şi relațiilor ce exprimă variația potențialelor termodinamice. Pentru simplificare, ne vom referi numai la **stările de echilibru** ale unor **sisteme omogene, compuse dintr-o singură substanță chimic pură** aflată în stările de agregare gazoasă, lichidă sau solidă. Starea solidă o considerăm supusă doar unor presiuni izostatice.

Pentru a evidenția efectul variației numărului de particule din sistem, în expresia primului principiu al termodinamicii trebuie să introducem **un termen care să exprime lucrul mecanic cheltuit pentru a creşte masa sistemului** (exprimată prin numărul de moli, ν, sau numărul de particule):

$$\delta Q = dU + pdV - \mu d\nu . \qquad (5.35)$$

Lucrul mecanic cheltuit pentru variația numărului de moli este considerat pozitiv atunci când duce la creşterea numărul de moli (de particule) din sistem. Mărimea intensivă μ, sau "variabila de forță" se numeşte potențial chimic, iar ν este **numărul de moli, sau "variabila de**

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poziție". Deci lucrul mecanic total se poate scrie $\delta L_{rev}=pdV-\mu dv$. Ca urmare, **ecuația fundamentală a termodinamicii** va lua forma:

$$TdS = dU + pdV - \mu dv, \tag{5.36}$$

iar **variațiile infinitezimale ale potențialelor termodinamice** vor avea expresiile:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dv \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dv \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dv \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dv \end{aligned} \tag{5.37}$$

Acestea pentru o transformare reversibilă. Dacă transformarea este ireversibilă, atunci semnul "=" se înlocuieşte cu "≤".

Relațiile (5.37) ne permit să definim potențialul chimic. Dacă ne referim la prima dintre ele, rezultă că **la entropie şi volum constante, potențialul chimic se exprimă în forma:**

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{S,V}, \tag{5.38}$$

ceea ce ne permite să-l definim ca **energia necesară pentru a adăuga sistemului un mol de substanță printr-un proces cvasistatic la entropie şi volum constante.** În mod analog se poate defini potențialul chimic şi prin intermediul entalpiei libere:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{p,T}, \tag{5.39}$$

Din relațiile (5.37) se vede că **potențialele termodinamice (*U, H, F, G*) sunt mărimi extensive: ele depind de masa sau de numărul de particule ale sistemului.** Variația numărului de moli (de particule) duce la

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

variația potențialelor termodinamice. Având în vedere că entropia şi volumul sunt mărimi extensive, rezultă că entalpia liberă, spre deosebire de celelalte potențiale termodinamice, are o dependență mai simplă de masa sistemului. Această funcție este proporțională cu numărul de moli, întrucât presiunea şi temperatura sunt mărimi intensive. Într-adevăr, notând mărimile molare (pentru un mol) cu litere mici, putem scrie: $V=\nu\cdot v$, $S=\nu\cdot s$, $U=\nu\cdot u(S, V)$, $H=\nu\cdot h(S, p)$, $F=\nu\cdot f(T, V)$, dar pentru entalpia liberă avem

$$G=\nu\cdot g(T,p). \qquad (5.40)$$

Aşadar, **entalpia liberă molară, g(T, p), nu depinde de numărul de particule din sistem (prin intermediul altei funcții ca S sau V).** Observăm că **potențialul chimic este numeric egal cu entalpia liberă pentru un mol de substanță**, după cum reiese din substituirea lui (5.40) în (5.39).

5.7. TRANZIȚII DE FAZĂ. ECHILIBRUL FAZELOR UNEI SUBSTANȚE PURE

Prin **fază** se înțelege **o parte a sistemului termodinamic, omogenă din punct de vedere al proprietăților macroscopice (deci caracterizată de aceiaşi parametri termodinamici intensivi) şi separată de alte părți ale sistemului prin suprafețe de separație distincte.** Pe baza acestei definiții, spunem că o anumită substanță trece din faza de gaz în cea de lichid sau în faza solidă. Să considerăm, spre exemplificare, **un sistem**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

format din două faze, una lichidă şi una gazoasă (1, respectiv 2, fig. 5.1), formată din vaporii lichidului.

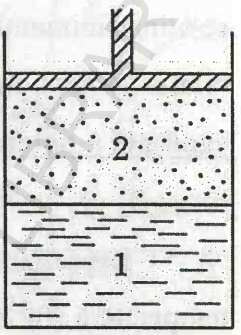


Fig. 5.1

La echilibru, entalpia liberă a sistemului celor două faze va avea o valoare minimă (vezi rel. 5.31), această condiţie realizându-se **la o anumite valori de presiune şi temperatură.** Dacă mărim temperatura, sistemul iese din echilibru şi pentru a reveni în această stare, o parte din lichid se evaporă. **Numărul de moli din faza lichidă va scădea cu dv_1, iar numărul de moli din faza de vapori va creşte cu aceeaşi cantitate** (dv_2=-dv_1), în condiţia în care avem un sistem închis (**numărul total de moli ai sistemului se conservă:** $v=v_1+v_2=const.$) Entalpia liberă a întregului sistem, scrisă ca sumă a entalpiilor libere ale celor două faze,

$$G(T,p)=G_1(T,p)+G_2(T,p)=v_1g_1(T,p)+v_2g_2(T,p), \quad (5.41)$$

ia o valoare minimă. Variaţia infinitezimală a entalpiei libere, la presiune şi temperatură constante,

$$dG(T,p)=g_1(T,p)\cdot dv_1+g_2(T,p)\cdot dv_2, \quad (5.42)$$

trebuie să se anuleze, ceea ce conduce la relaţia:

$$g_1(T,p)=g_2(T,p). \quad (5.43)$$

De aici rezultă că, punând în contact o cantitate de lichid cu o cantitate de vapori ai aceluiaşi lichid, într-un volum dat, la o presiune şi o temperatură date, echilibrul se va realiza prin trecerea unui număr de moli din faza cu valoare mai mare a lui g în faza cu g mai mic. Dacă numai temperatura este menţinută constantă, atunci prin vaporizare creşte

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

presiunea vaporilor (şi a lichidului) şi aceasta determină creşterea lui $g_2(T, p)$ şi scăderea lui $g_1(T, p)$, până ajung la aceeaşi valoare, la echilibru. Astfel se atinge minimul lui G (rel. 5.41). **Condiţia de echilibru** este exprimată de relaţia (5.43). Această condiţie poate fi exprimată şi ca **o condiţie de egalitate a potenţialelor chimice corespunzătoare celor două faze:** $\mu_1(T, p)=\mu_2(T, p)$.

Reprezentând grafic dependenţa entalpiei libere de presiune şi temperatură (fig. 5.2), se observă că această condiţie este îndeplinită numai pe **curba de echilibru**, dată de intersecţia celor două suprafeţe, a cărei proiecţie în planul (T, p) este tocmai bine cunoscuta **curbă de echilibru între fazele de lichid şi de vapori (curba** $T_{tr}K$ din fig. 5.2, b).

Relaţia (5.43) este adevărată în orice punct de pe curba de echilibru. Dacă este adevărată în punctul M(T, p), atunci ea va fi adevărată şi într-un punct imediat vecin M'($T+dT$, $p+dp$) (vezi fig. 5.2, b), ceea ce ne permite să scriem:

$$g_1(T,p)+dg_1(T,p)=g_2(T,p)+dg_2(T,p)\,.$$

De aici rezultă că în starea de echilibru termodinamic a celor două faze trebuie să fie îndeplinită nu numai condiţia (5.43), ci şi condiţia

$$dg_1(p,T)=dg_2(p,T)\,. \qquad (5.44)$$

Plecând de la ultima relaţie, vom obţine *ecuaţia Clapeyron-Clausius*, care guvernează **tranziţiile de fază de ordinul I** (adică tranziţiile în care trecerea de la o fază la alta este însoţită de absorbţie sau de cedare de căldură latentă).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

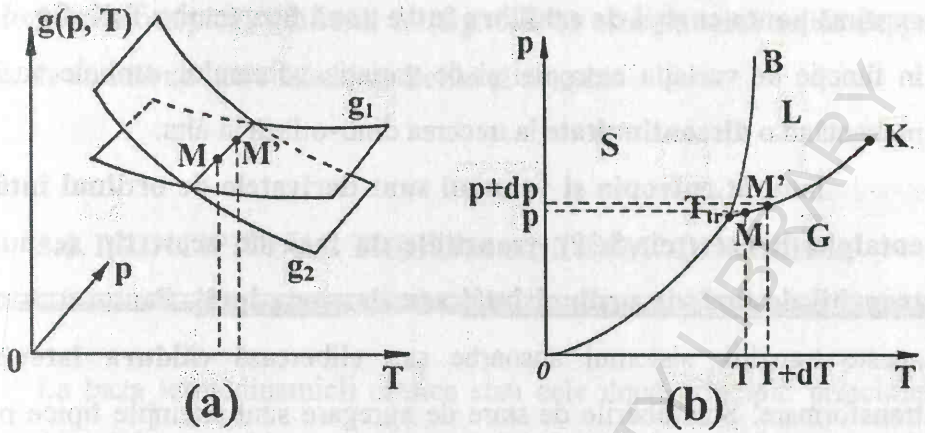


Fig. 5.2

În condiții de echilibru termodinamic, variația entalpiei libere molare pe curba de echilibru a celor două faze se poate exprima în funcție de variabilele T și p (utilizând 5.42 și 5.31), prin relația:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp\,, \tag{5.45}$$

în care s_1, s_2 și v_1, v_2 reprezintă, respectiv, entropiile și volumele corespunzătoare unui mol de substanță în cele două faze. Din ultima relație rezultă:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{v_2 - v_1} \tag{5.46}$$

și cum variația de entropie are expresia $\Delta s = Q/T$, iar Q nu este altceva decât căldura latentă molară de transformare (vaporizare), notată cu Λ, obținem **ecuația Clapeyron-Clausius**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda}{T(v_2 - v_1)}, \tag{5.47}$$

În cazul vaporizării, v_2 este volumul unui mol de vapori, v_1 volumul unui mol de lichid, iar T este temperatura de fierbere a lichidului. Această relație

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

exprimă **panta curbei de echilibru între două faze** (curba $T_{tr}K$, fig. 5.2, b) în funcție de variația entropiei și de variația volumului, ambele variabile prezentând o **discontinuitate** la trecerea dintr-o fază în alta.

Întrucât **entropia și volumul sunt derivatele de ordinul întâi ale entalpiei libere** (rel. 5.32), **tranzițiile de fază de acest tip se numesc tranziții de fază de ordinul întâi sau de speța întâi**. Pentru a avea loc aceste tranziții, sistemul absoarbe sau eliberează **căldura latentă** de transformare. Schimbările de stare de agregare sunt exemple tipice pentru astfel de tranziții.

În figura 5.2, b se reprezintă și curba de echilibru între faza solidă și cea de vapori (curba de sublimare OT_{tr}), precum și curba $T_{tr}B$-de echilibru între faza solidă și cea lichidă (curba de echilibru topire-solidificare). **Punctul T_{tr}**, în care se intersectează cele trei curbe de echilibru bifazic, se numește **punct triplu**. În acest punct este posibilă **coexistența fazelor solid-lichid-vapori ale unei substanțe pure**, deoarece sunt îndeplinite simultan condițiile de **echilibru termic** (*T*=**const.**, temperatura aceeași pentru toate fazele), **mecanic** (*p*=**const.**) și de **echilibru chimic** al fazelor substanței respective:

$$g_1(T,p) = g_2(T,p) = g_3(T,p) \text{ sau } \mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) = \mu_3(T,p). \quad (5.48)$$

Așadar, **echilibrul termodinamic al fazelor unei substanțe pure, în punctul triplu, presupune atât realizarea condițiilor de echilibru termic și mecanic, cât și realizarea condiției de echilibru chimic, adică de egalitate a potențialelor chimice ale tuturor fazelor**. Menționăm că este posibilă coexistența într-un punct triplu și a altor faze (de exemplu, două faze de solid cristalin și faza lichidă, în cazul substanțelor ce prezintă

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transformări alotropice). **Punctul K** (fig. 5.2, b) este **punctul critic de pe curba de echilibru între fazele de lichid şi de gaz.**

5.8. PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

La baza termodinamicii clasice stau cele două principii: principiul întâi (principiul energiei interne) şi principiul al doilea (principiul entropiei). Ele sunt reunite în ecuaţia fundamentală a termodinamicii. După cum am văzut, **entropia este determinată până la o constantă arbitrară şi tot aşa vor fi determinate şi celelalte funcţii caracteristice, în expresiile cărora intră entropia.** În cazul când ne interesează doar variaţia funcţiilor caracteristice, aceasta nu constituie un impediment, dar uneori se impune să cunoaştem, să calculăm valoarea absolută a unei funcţii. Atunci se impune determinarea acelei constante.

De această problemă, a evaluării unei funcţii caracteristice, s-a lovit Walther Nernst (1864-1941), atunci când a încercat să dea o interpretare termodinamică rezultatelor experimentale obţinute prin studierea proprietăţilor corpurilor la temperaturi foarte coborâte. El constată că **la temperaturi foarte joase, tinzând spre zero absolut, căldura specifică a corpurilor solide tinde spre zero.** Ca urmare, el trage concluzia că pentru entropie se poate scrie (pentru masa de o unitate) relaţia:

$$\lim_{T\to 0}(S - S_0) = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} = 0. \qquad (5.49)$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La acest rezultat au ajuns Nernst şi colaboratorii săi încă în anii 1905-1906. Formularea constituie **teorema lui Nernst**: **În sistemele condensate, solide sau lichide, căldura specifică, c_p, precum şi variaţia de entropie ΔS, pentru orice reacţie chimică ce are loc în aceste sisteme, tind către valoarea zero, când temperatura tinde către zero absolut.** De aici rezultă că pentru temperatura $T \to 0$, **entropia sistemului tinde spre o valoare constantă** care nu poate fi modificată prin nici un fel de acţiune (de exemplu variaţia volumului sau a presiunii). Atât rezultatele experimentale cât şi principiul enunţat de Nernst au stat la baza studiilor teoretice ulterioare ale lui Einstein din 1907 şi ale lui Debye din 1912, care utilizând teoria cuantelor au dat relaţia de dependenţă a căldurii specifice a solidelor de temperatură.

În anul 1912, **Max Planck**, pe baza studiilor întreprinse asupra teoremei lui Nernst, propune ca **pentru $T \to 0$, valoarea constantă pe care o ia entropia să fie aleasă chiar egală cu zero.** Deci **principiul al treilea al termodinamicii** s-ar putea formula astfel: **când temperatura sistemului tinde la zero absolut, entropia sistemului tinde la zero**.

Trebuie să precizăm că principiul al treilea nu are aceeaşi generalitate ca primele două. El poate fi dedus din considerente de fizică statistică cuantică. De aceea el se consideră **teoremă**, dar faptul că se deduce din considerente cuantice arată că în el se reflectă proprietăţi cuantice ale sistemului, proprietăţi ce se manifestă mai pregnant la temperaturi joase. Pentru ca o afirmaţie să fie ridicată la rang de principiu, ea trebuie să nu admită excepţii.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Importanța principiului al treilea constă în faptul că, deşi nu introduce o nouă funcție termodinamică, el permite calcularea valorilor absolute ale funcțiilor caracteristice.

Principiul al treilea al termodinamicii are o serie de **consecințe** importante, dintre care amintim, fără demonstrație: anularea căldurii specifice a corpurilor solide, a coeficientului de dilatare izobară, a coeficientului de variație a presiunii cu temperatura când aceasta tinde la zero, precum şi imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 6

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

TEORIA CINETICO- MOLECULARĂ A GAZELOR

Starea gazoasă este cea mai simplă stare de agregare a substanței, caracterizată printr-o **dispunere absolut haotică a particulelor constituente** şi prin **distanțele mari existente între aceste particule,** ceea ce permite **neglijarea, în primă aproximație, a interacțiunilor moleculare.** Aceste caracteristici ale gazelor fac mai uşoară explicarea proprietăților lor macroscopice prin proprietățile moleculelor constituente.

Întrucât caracteristicile moleculare nu sunt direct observabile, pentru a le corela cu mărimile macroscopice trebuie să construim un model al sistemului studiat şi să facem anumite ipoteze privind comportarea lui. Pe baza acestor ipoteze, în cadrul modelului considerat, se calculează unele caracteristici macroscopice, rezultatele fiind verificabile experimental.

6.1. STRUCTURA SUBSTANȚEI. STĂRI DE AGREGARE

La dezvoltarea teoriei cinetico-moleculare au contribuit în primul rând fizicienii R. Clausius (1822-1888), J. C. Maxwell (1831-1879) şi L. Boltzmann (1844-1906), care au pus bazele teoriei cinetice a gazelor. Despre structura internă a atomilor şi moleculelor nu se ştiau prea multe

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lucruri şi în consecinţă au fost necesare unele **ipoteze simplificatoare**, **idealizând structura particulelor** (considerate **sfere rigide**) şi **neglijând interacţiunile între acestea.**

Atomii nu sunt particule elementare, indivizibile, dar în cadrul fizicii moleculare nu vom lua în considerare decât cel mult fenomenele de disociere şi în nici un caz procesele de ionizare, acestea necesitând energii mult mai mari. Pentru unele substanţe moleculele îşi păstrează identitatea în stare gazoasă, lichidă şi solidă, în schimb pentru altele numai în starea gazoasă.

Este aproape imposibil de dat o definiţie riguroasă pentru cele trei stări de agregare, întrucât există şi corpuri cu structură neomogenă care sunt greu de încadrat într-o anumită regulă. Pentru caracterizarea calitativă a celor trei stări de agregare ne vom referi la **compresibilitatea, rigiditatea şi viscozitatea** lor, corelând aceste caracteristici macroscopice cu structura lor moleculară.

Când o forţă de presiune dată, acţionând asupra unei substanţe, produce o variaţie relativă de volum mai mare decât cea produsă când acţionează asupra altei substanţe, se spune că prima substanţă este mai compresibilă decât a doua.

Rigiditatea este însuşirea corpurilor de a se opune forţelor care tind să le schimbe forma, chiar dacă volumul lor rămâne constant, procesul desfăşurându-se lent.

Viscozitatea este o măsură a rezistenţei corpurilor la schimbarea formei lor în regim dinamic. Cu cât forţa necesară pentru a mişca un corp solid printr-un fluid este mai mare, cu atât fluidul este mai viscos.

BCU AST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Gazele au o densitate mică, sunt foarte compresibile, nu au rigiditate şi sunt puţin viscoase. Aceste caracteristici se explică prin **distanţele mari între molecule în raport cu dimensiunile lor,** ceea ce face ca **forţele de interacţiune moleculară să fie neglijabile.**

Lichidele au o densitate cu aproximativ trei ordine de mărime peste cea a gazelor, în condiţii normale de presiune şi temperatură. Compresibilitatea este mică, rigiditatea nulă, dar viscozitatea este de circa 10^2 ori mai mare decât a gazelor. Structura lichidelor, adică aranjarea moleculelor, este mai apropiată de a gazelor, adică dezordonată. Viteza moleculelor este de acelaşi ordin de mărime ca în cazul gazelor, însă ciocnirile cu moleculele vecine determină viscozitatea ridicată. Continua rearanjare a moleculelor, deşi sunt foarte apropiate una de alta, face ca rigiditatea lichidelor să fie nulă.

Solidele au aproximativ aceeaşi densitate şi compresibilitate ca şi lichidele, dar în plus sunt rigide. Solidele cristaline au atomii distribuiţi într-o anumită ordine în **reţeaua cristalină**, pe când **solidele amorfe** au o structură asemănătoare cu a lichidelor, dar moleculele sunt mai puţin mobile. Într-un solid, la aceeaşi temperatură cu un lichid, moleculele se mişcă cu aceeaşi viteză dacă au aceeaşi masă, dar mişcarea lor este limitată la **vibraţii în jurul poziţiilor de echilibru.**

În toate considerentele de mai sus nu a intervenit factorul timp în aprecierea rigidităţii şi viscozităţii. Se ştie că gheţarii alpini curg încet, mişcarea lor observându-se într-o perioadă de câţiva ani. În ceea ce priveşte lichidele şi gazele, forţa cu care acestea se opun la mişcarea prin ele a unui corp solid depinde de viteza corpului. Apa se comportă ca un solid dacă este

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lovită şi nu spintecată, cum fac săritorii de la trambulină. Aspectele calitative prezentate mai sus arată că studiul proprietăţilor corpurilor, în corelaţie cu structura lor moleculară, trebuie să înceapă cu studiul gazelor, starea de agregare cea mai simplă, pe care o vom aproxima prin ipoteze şi mai simplificatoare, utilizând **modelul gazului perfect.**

♦6.2. MĂRIMI ŞI UNITĂŢI ATOMICE ŞI MOLECULARE

Principala caracteristică a unui atom (sau moleculă) este **masa** lui. În unele probleme, cum ar fi studierea fenomenelor de ciocnire între două particule, luăm în considerare chiar masa particulelor, în timp ce în altele ne putem limita la precizarea numărului de particule din sistem, adică a "cantităţii de substanţă" şi nu a masei sistemului.

Definirea unităţii de cantitate de substanţă se face raportându-ne la masa celui mai răspândit izotop al carbonului, ales prin convenţie. Cea de a 14-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi (1971) a adoptat următoarea definiţie:

1) Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atâtea entităţi elementare câţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12; simbolul său este "mol".

2) Ori de câte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupări specificate de asemenea particule.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3) Molul este unitate fundamentală a Sistemului Internațional de Unități.

Din definiție rezultă că un mol din orice substanță conține același număr de particule. Acesta este **numărul lui Avogadro** și se notează cu N_A, având valoarea $6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}, rezultat al mai multor serii de măsurători. Pe de altă parte, măsurările au arătat că masa atomului de hidrogen (m_H) este aproximativ de 12 ori mai mică decât masa atomului de carbon 12, pe care s-o notăm cu m_C. Deci și aceasta justifică alegerea masei de 0,012 kg pentru definirea molului. Dacă măsurăm masa atomilor (moleculelor) nu în kilograme (grame), ci în raport cu masa celui mai mic atom, atomul de hidrogen, vom obține un șir de numere supraunitare reprezentând **masele relative ale atomilor.** De exemplu notând cu m_X masa atomului X, masa relativă a acestuia, pe care o notăm cu m_{rX}, se va exprima astfel:

$$m_{rX} = \frac{m_X}{m_H} = \frac{m_X}{m_C/12} = 12\frac{m_X}{m_C}.$$

Așadar putem defini **masa atomică relativă** prin numărul care arată de câte ori masa unui atom este mai mare decât a 12-a parte din masa izotopului de carbon 12. Și în mod analog se definește și masa moleculară relativă.

O proprietate esențială a molului este că el reprezintă **cantitatea de substanță a unui sistem omogen a cărui masă exprimată în grame este numeric egală cu masa moleculară (atomică) relativă a substanței** (vechea definiție a molului). Dacă masa se exprimă în kilograme, se obține unitatea numită **kilomol**, care conține un număr de particule de o mie de ori mai mare decât molul.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fizica atomică şi nucleară se utilizează o unitate de masă adecvată la scara acestor fenomene, numită **unitate atomică de masă,** cu simbolul "u". **Unitatèa atomică de masă este egală cu a 12-a parte din masa unui izotop de carbon 12.** Având în vedere că într-un mol de carbon, adică în 0,012 kg, se află un număr de atomi egal cu numărul lui Avogadro, unitatea atomică de masă are valoarea

$$1\,\mathrm{u} = \frac{1}{12}\frac{12\,\mathrm{g}}{6{,}023\times10^{23}} = 1{,}66\times10^{-24}\,\mathrm{g} = 1{,}66\times10^{-27}\,\mathrm{kg}\,.$$

Volumul ocupat de un mol de substanţă (indiferent de starea de agregare în care se află) **se numeşte volum molar, notat cu** V_μ. Pentru starea gazoasă, o consecinţă a **legii lui Avogadro** este că **în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, un mol dintr-un gaz oarecare ocupă acelaşi volum**. Am văzut în primul capitol că în **condiţii normale** (T=273,15 K şi p=101325 N/m^2), **volumul molar al gazului ideal are valoarea 22,42 dm^3/mol.**

Cunoscând această valoare este uşor să calculăm **numărul de molecule din unitatea de volum în condiţii normale de temperatură şi presiune (numărul lui Loschmidt), care este** $2{,}6872\times10^{25}$ m^{-3}.

Cantitatea de substanţă dintr-un sistem se poate exprima şi prin numărul de moli, ν, care este dat de raportul $\nu = M/\mu$, unde M este masa sistemului.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.3. MODELE DE GAZ IDEAL

Noțiunea de gaz ideal (perfect) a fost introdusă în tratarea macroscopică pentru a desemna o **stare limită a gazelor reale, când presiunea lor tinde la zero.** A spune că un gaz este foarte rarefiat este echivalent cu a spune că volumul propriu al tuturor moleculelor este neglijabil față de volumul ocupat de gaz şi că interacțiunile moleculare sunt neglijabile, date fiind distanțele foarte mari între ele. Această stare a gazului este reprezentată prin **modelul gazului ideal în care moleculele sunt considerate puncte materiale.**

Studiul cinetico-molecular al gazelor se bazează pe anumite **ipoteze** care conduc la elaborarea unui model.

Cea mai importantă ipoteză a modelului se referă la **structura moleculară a corpurilor**. La aceasta se adaugă ipoteza că **moleculele se află într-o continuă mișcare**.

A doua ipoteză se referă la **interacțiunile moleculare, pe care le presupunem a fi guvernate de legile mecanicii clasice**: legea conservării energiei şi legea conservării impulsului.

A treia este **ipoteza haosului molecular**. Având în vedere numărul mare de molecule şi admițând caracterul absolut aleator al mişcărilor acestora, putem utiliza **metodele statistice** de studiu.

Pe baza acestor ipoteze, evaluarea cantitativă a unor proprietăți ale unui gaz real este o problemă foarte complicată şi de aceea, pentru început, trebuie să recurgen la un **model simplificat**. Cel mai simplu model ar fi un gaz ale cărui **molecule sunt considerate puncte materiale caracterizate**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

prin masă şi viteză şi care se mişcă fără a se ciocni între ele, ci numai cu peretii vasului. Ciocnirile sunt considerate perfect elastice. Evident că reducerea atomilor şi moleculelor la puncte materiale este o ipoteză nerealistă, dar vom vedea că şi în aceste condiţii putem obţine unele rezultate în concordanţă cu experimentul, referitoare la presiunea, ecuaţia de stare, căldura specifică a gazelor monoatomice.

Pentru a obţine şi alte rezultate, trebuie să complicăm modelul. În primul rând, trebuie să admitem că moleculele au o anumită **structură internă** şi că există posibilitatea unor mişcări ale atomilor constituenţi. Aceasta permite **explicarea căldurii specifice pentru gazele ale căror molecule sunt formate din mai mulţi atomi.** Modelul poate fi complicat şi mai mult, admiţând că **moleculele au dimensiuni (volum propriu) şi se pot ciocni între ele.** Astfel putem explica **fenomenele de transport în gaze.** Luând în considerare **interacţiunile moleculare (nu numai ciocnirile), vom reuşi să stabilim o ecuaţie de stare a gazelor reale,** ecuaţie ce descrie mult mai complet comportarea gazului, dar numai a unui anumit tip de gaz, nu a tuturor gazelor.

6.4. FORMULA FUNDAMENTALĂ A TEORIEI CINETICO-MOLECULARE A GAZELOR

Să considerăm un gaz format din particule caracterizate numai prin masă şi viteză, având toate aceeaşi masă, dar viteze diferite. Gazul

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este închis într-un cilindru cu piston de arie S şi având lungimea pe direcţia OX egală cu l (fig. 6.1). Presupunem că **moleculele se mişcă dezordonat, fără a avea vreo direcţie preferenţială sau sens preferenţial pe o direcţie oarecare de mişcare**. Pentru o moleculă de masă m şi viteză $\overline{v_1}$, care ciocneşte elastic peretele situat în planul YOZ, componenta vitezei v_{1x} va deveni $-v_{1x}$, iar componentele pe celelalte axe vor rămâne neschimbate. În ipoteza că **moleculele nu se ciocnesc între ele**, viteza fiecărei molecule rămâne constantă ca valoare, schimbându-şi doar sensul în urma ciocnirii.

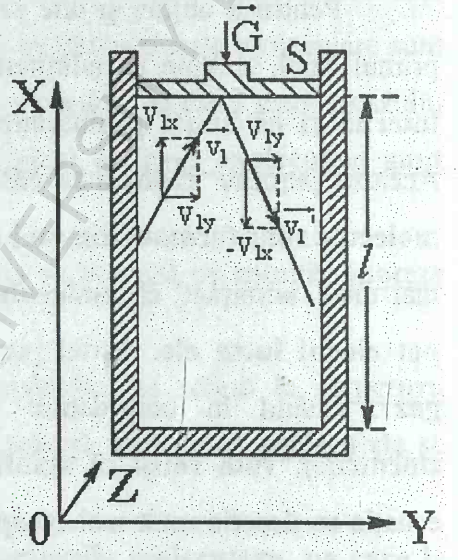


Fig. 6.1

Variaţia impulsului moleculei (componenta pe OX) în urma ciocnirii este $\Delta H=-mv_{1x}-(+mv_{1x})=-2mv_{1x}$. Între două ciocniri consecutive cu acelaşi perete, o moleculă va parcurge distanţa $2l$ în timpul $\Delta t_1=2l/v_{1x}$. Numărul de ciocniri ale moleculei cu peretele de arie S, în timpul $\Delta t_2>>\Delta t_1$ este dat de raportul $\Delta t_2/\Delta t_1=\Delta t_2(v_{1x}/2l)$. Variaţia totală a impulsului $(\Delta H)_t$, în urma ciocnirii cu peretele a unei singure molecule, în intervalul de timp Δt_2, este:

$$(\Delta H)_t = 2mv_{1x}\Delta t_2 \frac{v_{1x}}{2l} = mv_{1x}^2 \frac{\Delta t_2}{l}.$$

Presupunem că în vas există N molecule având componentele vitezelor pe axa OX notate cu v_{1x}, v_{2x}, ... v_{ix}, ... v_{Nx}. Pe baza ipotezei că moleculele nu interacţionează în nici un fel unele cu altele, urmând

raționamentul de mai sus pentru fiecare moleculă, vom afla contribuția fiecăreia la variația impulsului ca rezultat al ciocnirilor. Pentru toate moleculele, variația impulsului în intervalul de timp Δt_2 este

$$\sum(\Delta H)_t = \frac{m\Delta t_2}{l}\left(v_{1x}^{\ 2} + v_{2x}^{\ 2} + \ldots + v_{ix}^{\ 2} + \ldots + v_{Nx}^{\ 2}\right).$$

Introducând **viteza pătratică medie a componentei vitezei** pe direcția *X*, definită prin expresia

$$\sqrt{\overline{v_x^{\ 2}}} = \sqrt{\frac{v_{1x}^{\ 2} + v_{2x}^{\ 2} + \ldots + v_{ix}^{\ 2} + \ldots + v_{Nx}^{\ 2}}{N}}, \qquad (6.1)$$

rezultă că variația totală a impulsului în timpul Δt_2 se poate scrie astfel:

$$\sum(\Delta H)_t = \frac{m\Delta t_2}{l} N\overline{v_x^{\ 2}}.$$

Conform principiului al doilea al mecanicii newtoniene, forța pe care o exercită gazul asupra peretelui, datorită ciocnirilor moleculelor cu acesta, va fi egală cu

$$\frac{\sum(\Delta H)_t}{\Delta t_2} = F = \frac{mN}{l}\overline{v_x^{\ 2}}.$$

Această forță este rezultatul efectelor unui număr foarte mare de ciocniri ale moleculelor cu peretele şi se înregistrează macroscopic ca presiunea exercitată asupra peretelui de arie *S*, orientat perpendicular pe direcția *OX*:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{m}{lS} N\overline{v_x^{\ 2}}.$$

Introducând volumul ocupat de cele *N* molecule, presiunea gazului capătă expresia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$p = \frac{N}{V} m\overline{v_x^2} = nm\overline{v_x^2}, \qquad (6.2)$$

în care am notat cu n **numărul de molecule din unitatea de volum**. Am fi ajuns la aceeaşi expresie dacă ne-am fi oprit atenţia asupra peretelui perpendicular pe axa *OY* sau *OZ*, ceea ce arată că mişcarea moleculelor este complet dezordonată, fără vreo direcţie preferenţială, exercitând aceeaşi presiune în toate direcţiile, în concordanţă cu datele experimentale. Ca urmare, putem scrie egalitatea:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}. \qquad (6.3)$$

Având în vedere relaţiile evidente

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \text{ şi } \overline{v^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2},$$

putem exprima presiunea în funcţie de modulul vitezei:

$$p = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m\overline{v^2} = \frac{1}{3} n \cdot m\overline{v^2}. \qquad (6.4)$$

Relaţia de mai sus este cunoscută ca **formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare a gazelor**. În conformitate cu ea, **presiunea gazului ideal este numeric egală cu energia cinetică medie de translaţie a moleculelor cuprinse în unitatea de volum a gazului.**

6.5. ECUAŢIA TERMICĂ DE STARE A GAZULUI PERFECT

Teoria cinetico-moleculară ne-a condus la **formula fundamentală** (6.4), care poate fi scrisă şi sub forma:

BCUAIS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \frac{m\overline{v^2}}{2}, \qquad (6.4')$$

Pe de altă parte, produsul pV este dat şi de **ecuaţia de stare a gazului ideal** (Clapeyron-Mendeleev), stabilită pe baza datelor experimentale:

$$pV = \nu RT .$$

Pentru un gaz dat, cele două relaţii trebuie să fie identice, deci putem scrie:

$$\frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \nu RT .$$

De aici rezultă că între viteza pătratică medie a moleculelor şi temperatura gazului există o relaţie bine determinată. Cum masa unei molecule diferă de la un gaz la altul, este mai relevant să stabilim o legătură între **energia cinetică medie a unei molecule** şi temperatură, pe care o vom exprima prin relaţia:

$$\frac{2}{3} N \frac{m\overline{v^2}}{2} = \nu RT$$

şi introducând **numărul lui Avogadro** $N_A = N/\nu$, obţinem relaţia bine cunoscută

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT . \qquad (6.5)$$

În relaţia de mai sus intervine **constanta lui Boltzmann**, definită astfel:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} .$$

Introducând (6.5) în (6.4'), se poate scrie:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$pV = NkT \text{ sau } p = nkT, \qquad (6.6)$$

cu $n=N/V$ **concentrația de molecule** a gazului. Relațiile de mai sus constituie alte forme sub care se poate scrie **ecuația de stare a gazului ideal (perfect)**. Ultima dintre ele este cunoscută ca **ecuația termică de stare a gazului perfect.**

Din cele de mai sus rezultă că dacă am putea stabili pe altă cale relația dintre energia cinetică medie a unei molecule şi temperatura gazului, atunci am putea deduce ecuația de stare a gazului perfect din formula fundamentală a teoriei cinetice. Unele argumente în sprijinul existenței unei relații de proporționalitate între energia cinetică medie şi temperatură sunt prezentate în cele ce urmează.

6.6. VITEZA TERMICĂ. EXPERIMENTUL LUI STERN

Relația între energia cinetică medie de translație a unei molecule, $\overline{E_c}$, şi temperatura gazului, T,

$$\overline{E_c} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT, \qquad (6.7)$$

permite estimarea valorii vitezei pătratice medii, v_{pm} (sau viteza termică, v_T):

$$v_T = v_{pm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \qquad (6.8)$$

Cunoscând pe R, T şi μ, putem calcula valoarea vitezei pătratice medii.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Făcând o comparație între relația (6.8) și relația $v_s = \sqrt{\gamma RT/\mu}$, constatăm că **viteza de agitație termică a moleculelor este de același ordin de mărime cu viteza de propagare a sunetului în gazul respectiv la aceeași temperatură.** Calculele efectuate pentru T=273 K și masa moleculară variind între 2 și 200, de la elementele cele mai ușoare la cele mai grele, arată că aceste viteze medii au valori între 10^2 și 10^3 m/s, independent de starea de agregare a substanței. Pe de altă parte, undele sonore nu sunt altceva decât o mișcare ordonată a moleculelor, însoțită de o propagare a energiei și impulsului. Mișcarea ordonată este suprapusă mișcării de agitație termică existente în gaz, lichid sau solid.

Viteza de propagare a sunetului este comparabilă cu viteza pătratică medie evaluată mai sus. De exemplu, în aer viteza medie la 300 K este de 470 m/s, iar viteza sunetului 350 m/s. În cupru, la aceeași temperatură, viteza medie este de 316 m/s, iar viteza undelor elastice longitudinale este de 456 m/s și a celor transversale este de 225 m/s. Aceasta **constituie o confirmare indirectă a teoriei cinetico-moleculare**, care este valabilă pentru toate substanțele, indiferent de starea lor de agregare.

Măsurarea directă a vitezei de agitație termică a moleculelor este o problemă de cea mai mare importanță pentru verificarea valabilității teoriei cinetico-moleculare. Primul experiment reușit în acest sens (1920) este cel al lui Otto Stern (1888-1970), în care se măsoară vitezele atomilor de argint evaporat în vid.

Evaporarea unui metal în vid duce la formarea unui gaz de atomi metalici, care se comportă ca moleculele oricărui gaz. În plus, prezintă avantajul că pe un perete rece atomii metalici condensează și astfel

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pot fi captați, iar masa şi numărul lor pot fi evaluate cu precizie. Dacă presiunea gazului este suficient de redusă, distanța parcursă de un atom între două ciocniri succesive, adică drumul liber, poate deveni mai mare decât dimensiunile vasului; atomii ciocnesc atunci numai pereții vasului. La o presiune de aproximativ 10^{-4} torr, drumul liber mediu este 50 cm. În aceste condiții se pot obține **fascicule de atomi** care au vitezele corespunzătoare temperaturii la care sunt evaporați.

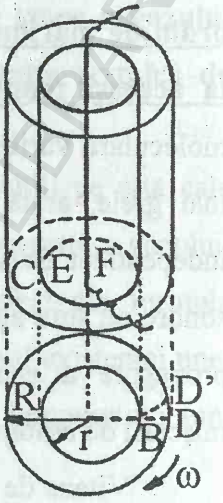


Fig. 6.2

Stern a utilizat următorul dispozitiv pentru obținerea unui fascicul de atomi de argint (fig. 6.2). Un fir de platină F, acoperit cu un strat de argint, este fixat pe axul cilindrului E concentric cu cilindrul C. Între cilindrul E şi cilindrul C se întreține o presiune de 10^{-5}-10^{-4} torr. Prin intermediul unui curent electric, firul de platină este încălzit şi argintul se evaporă împrăştiindu-se în toate direcțiile în interiorul cilindrului E. În peretele cilindrului E există un orificiu B cu diametrul de aproximativ 0,2 mm. Atomii de argint care străbat acest orificiu formează un fascicul liniar care ajunge pe cilindrul C, formând o pată metalică în D.

Dacă întregul sistem (cilindrii E şi C) este rotit în jurul axei cu viteza unghiulară ω (la o turație de circa 200 rot/min), se constată că pata metalică formată prin condensarea vaporilor de argint nu se mai formează în D, ci în D'. Adică în timp ce atomii parcurg distanța BD, cilindrul C se roteşte cu arcul DD'. Viteza liniară a cilindrului fiind $v_0=\omega \cdot R$, rezultă $DD'=v_0 \cdot t$ iar

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

distanța parcursă între cei doi cilindri este BD=v·*t*, în care v este viteza medie a atomilor de argint.

Eliminând timpul din cele două relații, obținem:

$$v = \frac{BD}{DD'}\omega \cdot R = \frac{R-r}{DD'}\omega \cdot R . \qquad (6.9)$$

Cunoscând razele celor doi cilindri, viteza unghiulară de rotație şi distanța DD' între centrele petelor metalice (una obținută în repaus şi una în mişcare), se poate calcula viteza medie a atomilor de argint. Menținând temperatura firului de platină la 1200 °C, s-a găsit că viteza atomilor de argint este cuprinsă între 560 şi 640 m/s, interval în care este cuprinsă şi valoarea vitezei termice la această temperatură, v_T=584 m/s. Experiențe efectuate la diferite temperaturi ale firului de platină au arătat că între viteza termică şi $\sqrt{T}$ există o relație de proporționalitate.

6.7. SEMNIFICAȚIA CINETICĂ A ECHILIBRULUI TERMIC

Din punct de vedere macroscopic, **două sisteme sunt în echilibru termodinamic dacă parametrii de stare intensivi, presiunea *p* şi temperatura *T*, au aceleaşi valori în orice punct, în ambele sisteme.** Cunoscând semnificația cinetică a presiunii, exprimată prin ecuația fundamentală a teoriei cinetico-moleculare, să analizăm din punct de vedere cinetico-molecular procesul de stabilire a echilibrului termic, pentru a vedea care este semnificația cinetică a egalizării temperaturilor celor două sisteme.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm două gaze distincte într-un cilindru, separate printr-un piston foarte uşor care se poate deplasa fără frecare. Presiunea primului gaz este $p_1 = (2/3)(n_1 m_1 \overline{v_1^2}/2)$, iar presiunea celui de al doilea este, în mod corespunzător, $p_2 = (2/3)(n_2 m_2 \overline{v_2^2}/2)$. Dacă cele două presiuni nu sunt egale, atunci pistonul despărţitor se va deplasa până când se va realiza **egalitatea presiunilor** prin variaţia volumelor celor două compartimente. Dacă şi temperaturile sunt diferite, de exemplu, $T_1 > T_2$, atunci începe un proces de **egalizare a temperaturilor**, gazul mai rece se va încălzi şi ca urmare se va dilata deplasând pistonul separator până ce se va realiza **echilibrul mecanic** $(p_1 = p_2)$ şi **echilibrul termic** $(T_1 = T_2)$. Încălzirea unui gaz şi răcirea celuilalt se realizează în urma schimbului de energie care are loc. Cum energia internă a unui gaz ideal este formată numai din energie cinetică, rezultă că cele două gaze schimbă între ele energie cinetică prin intermediul pistonului separator.

Se poate demonstra că **în stare de echilibru termic, energia cinetică medie de translaţie a moleculelor este aceeaşi pentru toate subsistemele, independent de masa lor şi de structura lor internă**:

$$\frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} = \ldots = \frac{m_n \overline{v_n^2}}{2}. \qquad (6.10)$$

Stabilirea echilibrului termic se face printr-un schimb de energie cinetică între componentele sistemului, până când toate moleculele sau grupările de molecule au aceeaşi energie cinetică medie corespunzătoare mişcării de translaţie (de agitaţie termică).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.8. APLICAȚII

Pe baza ecuației fundamentale a teoriei cinetico-moeculare se pot explica legile gazelor. Dăm următoarele două exemple.

a) <u>**Legea lui Avogadro**</u>, care afirmă că **în aceleaşi condiții de presiune şi temperatură, gaze diferite cu volume egale conțin acelaşi număr de molecule**, rezultă din relația (6.4') scrisă pentru două gaze diferite:

$$pV_1 = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = N_1 kT$$
$$pV_2 = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} = N_2 kT \qquad (6.11)$$

Dacă punem în relația de mai sus $V_1=V_2$, atunci rezultă şi $N_1=N_2$.

b) <u>**Legea presiunilor parțiale, a lui Dalton**</u>, rezultă din egalitatea energiei cinetice medii ($\overline{E_c}$) a moleculelor două sau mai multe gaze aflate la aceeaşi temperatură. Scriind expresiile cinetico-moleculare ale presiunilor parțiale:

$$p_1 = \frac{2}{3}\frac{N_1}{V}\frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{2}{3}\frac{N_1}{V}\overline{E_c};\quad p_2 = \frac{2}{3}\frac{N_2}{V}\frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} = \frac{2}{3}\frac{N_2}{V}\overline{E_c};$$
$$p_3 = \frac{2}{3}\frac{N_3}{V}\frac{m_3 \overline{v_3^2}}{2} = \frac{2}{3}\frac{N_3}{V}\overline{E_c}; \ldots p_n = \frac{2}{3}\frac{N_n}{V}\frac{m_n \overline{v_n^2}}{2} = \frac{2}{3}\frac{N_n}{V}\overline{E_c}$$

şi însumându-le, obținem expresia presiunii amestecului, de forma:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + ... + p_n = \frac{2}{3}\frac{1}{V}\overline{E_c}(N_1 + N_2 + N_3 + ... + N_n)$$

sau

$$p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\overline{E_c}, \qquad (6.12)$$

unde $N=N_1+N_2+N_3+..+N_n$ reprezintă numărul total de molecule ale celor n componente ale amestecului. Aşadar, **presiunea unui amestec de gaze ideale este egală cu suma presiunilor parţiale ale componentelor.**

Urmărind cu consecvenţă aplicarea ecuaţiei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare, în cadrul modelului propus putem stabili şi alte legi macroscopice ale gazelor ideale, cunoscute direct din experienţă sau deduse din legile generale ale termodinamicii. De exemplu putem deduce ecuaţia lui Poisson care explică variaţia temperaturii gazului ideal supus unei transformări adiabatice.

6.9. DISTRIBUŢIA BAROMETRICĂ. FACTORUL LUI BOLTZMANN

Formula fundamentală a teoriei cinetice a gazelor, care ne dă expresia presiunii, a fost stabilită în absenţa acţiunii vreunei forţe exterioare asupra moleculelor gazului.

Datorită acţiunii câmpului gravitaţional, de exemplu, gazul din partea inferioară a vasului va fi supus acţiunii greutăţii straturilor de gaz din partea superioară şi ca urmare presiunea gazului va fi diferită în puncte

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

situate la diferite înălțimi. Același lucru se produce și sub acțiunea unor forțe de altă natură.

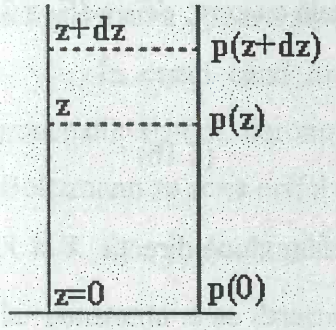


Fig. 6.3

Pentru a stabili legea de variație a presiunii cu altitudinea, vom considera o coloană verticală de gaz ideal (fig. 6.3) în echilibru termodinamic la temperatura T și supus acțiunii unui câmp de forțe conservativ și uniform (în particular câmpul gravitațional). Energia totală a unei molecule este dată de suma dintre energia ei cinetică și cea potențială

$$E = E_c + E_p = \frac{mv^2}{2} + mgh. \qquad (6.13)$$

Asupra fiecărei molecule acționează forța $\vec{F} = -gradE_p$. În condiții de echilibru termodinamic, forțele potențiale care acționează asupra unui gaz sunt echilibrate de forțele de presiune care se exercită asupra pereților domeniului ocupat. Pe direcția Z, asupra moleculelor din domeniul cubic elementar de volum $dx \cdot dy \cdot dz$ acționează forța

$$dF_{1z} = -n \cdot dxdydz \cdot (\partial E_p / \partial z), \qquad (6.14)$$

în care n este numărul de molecule din unitatea de volum (concentrația de molecule). Dar în virtutea relației $p(z+dz) = p(z) + (\partial p / \partial z)dz$, diferența de presiune asupra fețelor cubului elementar, perpendiculare pe direcția Z și situate la distanța dz între ele este $-(\partial p / \partial z)dz$. Ca urmare va apărea o forță ce acționează asupra cubului elementar pe direcția axei Z

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dF_{2z} = -\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) dz \cdot dxdy . \qquad (6.15)$$

La echilibru, suma forţelor trebuie să fie egală cu zero, $dF_{1z}+dF_{2z}=0$, de unde rezultă:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) dz = -n\left(\frac{\partial E_p}{\partial z}\right) dz . \qquad (6.16)$$

Relaţii asemănătoare se pot scrie şi pe celelalte două direcţii, X şi Y, şi adunate membru cu membru conduc la relaţia:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) dz = -n\left[\left(\frac{\partial E_p}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial E_p}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial E_p}{\partial z}\right) dz\right],$$

sau

$$dp(x,y,z) = -n \cdot dE_p(x,y,z), \qquad (6.17)$$

unde am notat cu dp şi dE_p diferenţialele totale ale presiunii şi energiei potenţiale. Cu ajutorul ecuaţiei termice de stare, $\boldsymbol{p=nkT}$, diferenţiate, $dp=kT\cdot dn$, obţinem:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dE_p}{kT}. \qquad (6.18)$$

Integrând ultima relaţie între punctele de coordonate (x_0, y_0, z_0) şi (x, y, z), pe o direcţie oarecare, obţinem

$$n(x,y,z) = n(x_0,y_0,z_0)\exp\left\{-\left[E_p(x,y,z) - E_p(x_0,y_0,z_0)/kT\right]\right\}. \qquad (6.19)$$

Considerând punctul de coordonate (x_0, y_0, z_0) ca referinţă pentru energia potenţială (E_p=0), rezultă formula lui Boltzmann:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}}, \qquad (6.20)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care am notat: $n(x_0, y_0, z_0)=n_0$, $n(x, y, z)=n$ şi $E_p(x, y, z)=E_p$. Cu această relație putem calcula **fracțiunea n/n_0 de molecule în echilibru termic la temperatura T, care au energia potențială E_p.**

În cazul când nu cunoaştem concentrația moleculelor în nici un punct din sistem, dar cunoaştem numărul total de molecule N, formula lui Boltzmann se scrie astfel :

$$n(x,y,z) = A \cdot e^{-E_p(x,y,z)/kT}, \qquad (6.21)$$

iar constanta A se determină din condiția de normare, adică prin integrarea expresiei $n(x, y, z)\cdot dxdydz$ pe cuprinsul întregului sistem trebuie să obținem numărul total de molecule:

$$\int_V n(x,y,z)dxdydz = N = \int_V A \cdot e^{-E_p/kT} dxdydz .$$

Din ultima relație se obține:

$$A = \frac{N}{\int_V e^{-E_p/kT} dxdydz}, \qquad (6.22)$$

iar (6.20) ia forma:

$$n(x,y,z) = \frac{N \cdot e^{-E_p/kT}}{\int_V e^{-E_p/kT} dxdydz}. \qquad (6.23)$$

În cazul când **gazul ideal este supus unui câmp gravitațional uniform** caracterizat prin accelerația g, energia potențială a unei molecule devine mgz, iar formula lui Boltzmann se scrie:

$$n = n_0 \cdot e^{-mgz/kT} = n_0 \cdot e^{-\mu gz/RT}. \qquad (6.24)$$

Aceasta ne permite să calculăm **concentrația moleculelor la diferite înălțimi z în coloana de gaz ideal în echilibru termic la temperatura T.**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțind ambii membri ai egalității (6.23) cu produsul kT, obținem **formula barometrică**

$$p = p_0 \cdot e^{-mgz/kT} = p_0 \cdot e^{-\mu gz/RT}, \qquad (6.25)$$

cu ajutorul căreia putem calcula presiunea gazului la diferite înălțimi z.

Distribuția Boltzmann, prezentată în figura 6.4, **este rezultatul acțiunii simultane a doi factori: energia potențială și energia cinetică a moleculelor**.

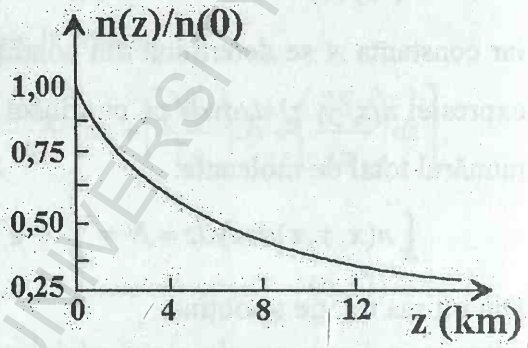


Fig. 6.4

Acest lucru se înțelege foarte bine dacă ne referim la **cazurile limită**: când **energia cinetică este egală cu zero** și când **energia potențială este nulă.** În primul caz, anularea energiei cinetice, pentru T=0 K, înseamnă anularea exponențialei din relația (6.24) ceea ce ne spune că nici o moleculă nu se află la o înălțime z>0, toate aflându-se la înălțimea z=0. În cazul al doilea, anularea energiei potențiale este echivalentă cu a considera g=0, deci la orice înălțime moleculele au energia potențială egală cu zero.

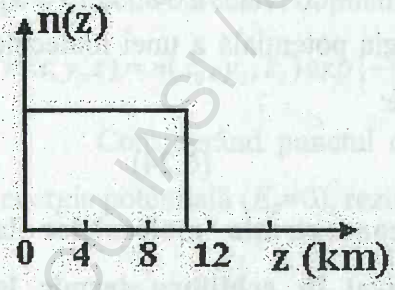


Fig. 6.5

Probabilitatea de a găsi o moleculă într-un anumit domeniu elementar este aceeași în tot cuprinsul gazului și funcția $n(z)$ este o constantă. Schimbarea distribuției Boltzmann în distribuția uniformă din figura 6.5 (pentru un gaz în echilibru termic, având volumul V) s-a produs prin

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reducerea la unitate a factorului lui Boltzmann (exponențiala din (6.24) şi (6.25)).

Factorul lui Boltzmann $\exp(-E_p/kT)$ **are o valabilitate mult mai generală, nu numai în cazul moleculelor distribuite în câmp gravitațional.** Dacă în locul unei molecule dintr-un gaz în echilibru termic vom considera **un subsistem** (o particulă macroscopică formată din mai multe molecule) **în echilibru termic cu un sistem cu care se află în contact,** vom ajunge la acelaşi rezultat. Exemplul cel mai cunoscut este **mişcarea browniană** în care **particulele de polen sau din alt material sunt grupări relativ mari de molecule în echilibru termic cu lichidul în care se află.** Dacă acest sistem este supus unui câmp gravitațional, particulele în suspensie se distribuie în înălțime conform legii de distribuție a lui Boltzmann. Verificarea a fost făcută de **J. Perrin,** care a reuşit să măsoare pe această cale numărul lui Avogadro, obținând valori concordante cu cele obținute pe alte căi.

♦6.10. DISTRIBUȚIA MOLECULELOR DUPĂ VITEZE

O serie de fapte experimentale, inclusiv distribuția barometrică, ne conduc la ipoteza că moleculele unui gaz în echilibru termic au viteze diferite, adică există o **distribuție a moleculelor după viteze**. Chiar în deducerea formulei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare a gazelor am admis acest lucru. Moleculele oricărui gaz se află într-o permanentă mişcare dezordonată, schimbându-şi mereu poziția şi viteza în urma ciocnirilor

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dintre ele (precum şi cu pereţii vasului care-l conţine). În aceste condiţii, este imposibil să determinăm precis viteza şi poziţia unei molecule la un moment dat, în schimb ne putem pune problema de a găsi probabilitatea ca o moleculă să aibă o anumită viteză sau o anumită poziţie. Aceasta înseamnă să facem apel la **metoda statistică** de studiu. În general, această metodă se utilizează atunci când trebuie să facem o apreciere globală asupra unui fenomen rezultat al unui număr mare de evenimente. Legile statistice, care guvernează un ansamblu format dintr-un număr mare de particule (atomi, molecule etc.), nu sunt determinate de comportarea particulelor individuale, ci de numărul foarte mare al acestora.

Ne punem aşadar problema determinării distribuţiei moleculelor unui gaz după viteze, adică ne propunem să aflăm numărul de molecule ΔN care au viteza între v şi v+Δv. Putem admite că acest număr va fi proporţional cu intervalul Δv:

$$\Delta N = const \cdot \Delta \mathrm{v},$$

unde constanta de proporţionalitate este un factor dependent de viteză. Deci se poate scrie:

$$\Delta N \sim f(\mathrm{v}) \cdot \Delta \mathrm{v}.$$

Putem admite, în plus, că numărul de molecule cu viteza între v şi (v+Δv) este proporţional cu numărul total de molecule, N. Astfel, vom putea scrie:

$$\Delta N = N \cdot f(\mathrm{v}) \cdot \Delta \mathrm{v}, \qquad (6.26)$$

sau

$$\frac{\Delta N}{N} = f(\mathrm{v}) \cdot \Delta \mathrm{v}. \qquad (6.27)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ultima relație exprimă probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza între v și (v+Δv). Funcția $f(v)$ se numește **funcție de distribuție** sau **densitate de probabilitate.**

Considerând intervale foarte mici (infinitezimale) de viteză, în care se află totuși cuprinse un număr mare de molecule, putem scrie relația (6.27) în forma diferențială:

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)\cdot dv, \qquad (6.28)$$

în care $dN(v)$ reprezintă numărul moleculelor care au viteza în intervalul (v, v+dv). Pe baza ultimei relații, valoarea medie a vitezei moleculelor se poate calcula prin integrare:

$$\overline{v} = \frac{1}{N}\int_0^\infty v dN(v) = \int_0^\infty v dN(v)/N = \int_0^\infty v f(v) dv . \qquad (6.29)$$

Principala problemă a fizicii statistice este **determinarea formei explicite a funcției de distribuție,** care trebuie să îndeplinească **condiția de normare**: probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între zero și infinit trebuie să fie egală cu 1 (probabilitatea evenimentului-certitudine):

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v) dv = 1 . \qquad (6.30)$$

Să considerăm un gaz aflat în starea de echilibru termodinamic, ale cărui molecule au mișcări total aleatoare, în sensul că nu există vreo direcție sau sens de mișcare privilegiate (**haos molecular**). De asemenea, presupunem că vitezele moleculare au o distribuție independentă a componentelor lor pe cele trei direcții. Vom face ipoteza că numărul moleculelor cu viteza cuprinsă între v și v+dv este determinat numai de

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energia cinetică, adică este funcție de pătratul vitezei, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Puterea pară reflectă faptul că numărul moleculelor cu vitezele egale în modul, dar de sens opus este același. În plus, funcția de distribuție după vitezele totale ale moleculelor trebuie să fie dată de produsul celor trei funcții de distribuție independente, identice, după componentele v_x, v_y și v_z ale vitezei v. Aceste condiții conduc la următoarele ecuații:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \Phi(v_x)dv_x, \quad \frac{dN(v_y)}{N} = \Phi(v_y)dv_y, \quad \frac{dN(v_z)}{N} = \Phi(v_z)dv_z \qquad (6.31)$$

și

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \Psi(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \\ = \Phi(v_x)\Phi(v_y)\Phi(v_z)dv_x dv_y dv_z \qquad (6.32)$$

Aici $dN(v_x)/N$ reprezintă fracțiunea de molecule care au componenta X a vitezei în intervalul (v_x, v_x+dv_x); $\Phi(v_x)$ este funcția de distribuție a moleculelor după componenta v_x; $dN(v_x, v_y, v_z)/N$ reprezintă fracțiunea de molecule care au simultan componentele X, Y și Z ale vitezei în intervalele infinitezimale (v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y), (v_z, v_z+dv_z), iar Ψ este funcția de distribuție corespunzătoare.

Soluția ecuațiilor diferențiale de tipul (6.31) este o funcție exponențială pentru Φ, cu două constante, pe care să le notăm cu A și v_m:

$$\Phi(v_x) = A \cdot e^{-v_x^2/v_m^2}, \quad \Phi(v_y) = A \cdot e^{-v_y^2/v_m^2}, \quad \Phi(v_z) = A \cdot e^{-v_z^2/v_m^2}, \qquad (6.33)$$

de unde rezultă:

$$\Psi(v_x, v_y, v_z) = A^3 \cdot e^{-v^2/v_m^2}. \qquad (6.34)$$

Constanta A se determină din condiția de normare scrisă sub forma:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} dN(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} N \cdot A \cdot \exp(-v_x^2 / v_m^2) dv_x ,$$

sau

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot \exp(-v_x^2 / v_m^2) dv_x = 1 , \qquad (6.35)$$

de unde rezultă:

$$A = (\pi v_m^2)^{-1/2} . \qquad (6.36)$$

Cu aceasta, funcțiile Φ şi Ψ iau forma:

$$\Phi(v_\alpha) = (\pi v_m^2)^{-1/2} \cdot \exp(-v_\alpha^2 / v_m^2), \ \alpha=1,2,3$$
$$\Psi(v_x, v_y, v_z) = (\pi v_m^2)^{-3/2} \cdot \exp(-v^2 / v_m^2) \qquad (6.37)$$

Funcția de distribuție $\Psi(v_x, v_y, v_z)$ este proporțională cu fracțiunea moleculelor care au viteza $v=(v_x^2+v_y^2+v_z^2)^{1/2}$ în direcția dată. Însă pot exista molecule care au aceeaşi viteză în modul, dar orientată în direcții diferite. Dacă vitezele totale ale moleculelor se reprezintă în spațiul tridimensional al componentelor vitezelor, atunci funcția $\Psi(v_x, v_y, v_z)$ va fi proporțională cu frecvența de apariție a vitezei v în punctul de coordonate (v_x, v_y, v_z).

Să introducem acum o nouă funcție de distribuție, $f(v)$, ce caracterizează fracțiunea moleculelor cu viteza totală v (riguros vorbind, cuprinsă între v şi v+dv), indiferent de orientare. Noua distribuție va avea forma:

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv = 4\pi v^2 \Psi(v_x, v_y, v_z) dv , \qquad (6.38)$$

de unde se obține, cu ajutorul ecuației a doua din (6.37):

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$f(\mathrm{v}) = \frac{4}{\mathrm{v}_m^{\,3}\sqrt{\pi}}\mathrm{v}^2 \cdot \exp(-\mathrm{v}^2/\mathrm{v}_m^{\,2}). \qquad (6.39)$$

Dacă se derivează expresia (6.39) în raport cu v şi se egalează cu zero, se obține maximul distribuției (6.39) pentru $v=v_m$, care, pe de altă parte, trebuie să coincidă cu **viteza cea mai probabilă**, v_p, prin urmare se poate scrie $v_m \equiv v_p$.

Cu ajutorul lui (6.38) şi (6.39) se poate calcula mărimea $\overline{v^2} \equiv v_{pm}^{\,2}$:

$$\overline{\mathrm{v}^2} = \frac{1}{N}\int_0^\infty \mathrm{v}^2 dN(\mathrm{v}) = \int_0^\infty \mathrm{v}^2 f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = \frac{3}{2}\mathrm{v}_m^{\,2}$$

şi comparând-o cu expresia dată de teoria cinetico-moleculară, $\overline{v^2} = 3kT/m$, rezultă:

$$\mathrm{v}_m = (2kT/m)^{1/2}. \qquad (6.40)$$

Acum se poate explicita distribuția după o componentă a vitezei:

$$\frac{dN(\mathrm{v}_\alpha)}{N} = \Phi(\mathrm{v}_\alpha)d\mathrm{v}_\alpha = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp(-m\mathrm{v}_\alpha^{\,2}/2kT)d\mathrm{v}_\alpha,\ \alpha=1,2,3, \qquad (6.41)$$

precum şi după modulul vitezei:

$$\frac{dN(\mathrm{v})}{N} = f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \mathrm{v}^2 \exp(-m\mathrm{v}^2/2kT)d\mathrm{v}. \qquad (6.42)$$

Relația (6.42) exprimă **distribuția Maxwell a moleculelor după modulul vitezei**. Ea a fost dedusă prima dată de James Clerk Maxwell în 1859 şi apoi extinsă de Ludwig Boltzmann în 1868, fiind cunoscută ca **legea de distribuție Maxwell-Boltzmann**.

Pe baza distribuției (6.42), se poate calcula încă o viteză caracteristică, **viteza medie** aritmetică:

BCU "MIHAI EMINESCU" UNIVERSITY LIBRARY

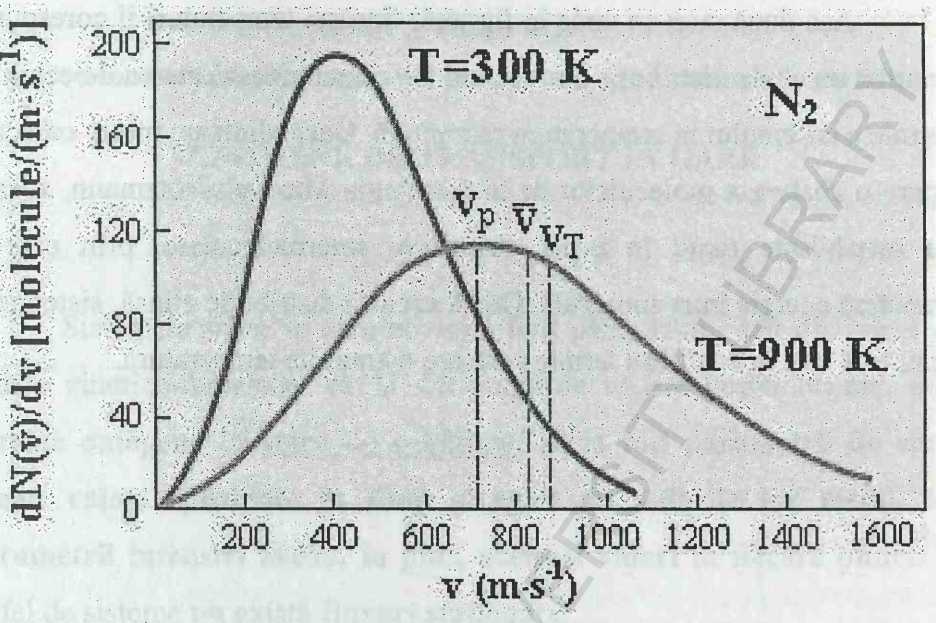


Fig. 6.6

$$\bar{v} = \frac{1}{N}\int_0^\infty v dN(v) = \int_0^\infty v f(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu}\right)^{1/2} \quad .(6.43)$$

Cele trei viteze caracteristice, v_{pm} (**viteza pătratică medie**, sau **viteza termică**, v_T)), $\bar{v}$ şi v_p (figura 6.6), se află în raportul

$$v_{pm} : \bar{v} : v_p = \sqrt{3/2} : \sqrt{4/\pi} : 1 \cong 1{,}225 : 1{,}128 : 1 .$$

După cum se vede din figura 6.6, vitezele moleculare sunt de ordinul 10^2-10^3 m/s. Creşterea temperaturii conduce la deplasarea maximului curbei de distribuţie înspre valori mai mari ale vitezei şi la accentuarea dispersării curbei, care se extinde spre viteze mai mari. Aceasta se datorează creşterii numărului moleculelor cu viteze mari; energia cinetică disponibilă prin ciocniri creşte, astfel că există mult mai multe ciocniri energice, care pot propulsa o moleculă la viteze peste viteza medie.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aşa după cum se vede în fig. 6.6, fiecărei temperaturi îi corespunde o curbă unică de distribuţie a vitezelor. Ea caracterizează starea de echilibru termic a sistemului la temperatura respectivă. Dacă, dintr-un motiv oarecare, apare o abatere a moleculelor de la distribuţia Maxwell-Botzmann, aceasta se restabileşte rapid în urma ciocnirilor intermoleculare, prin care se transferă energie între molecule. Odată această distribuţie atinsă, sistemul se spune că este în echilibru termic şi că are o anumită temperatură.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 7

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

Sistemele fizice la care ne-am referit până acum, atât din punct de vedere cinetico-molecular cât şi din punct de vedere termodinamic, erau **sisteme omogene în stare de echilibru, adică toţi parametrii de stare aveau valori constante în timp şi egale cu valorile lor medii, iar parametrii intensivi aveau, în plus, aceleaşi valori în fiecare punct.** În astfel de sisteme **nu există fluxuri staţionare**.

În acest capitol ne vom referi la **sisteme care nu sunt în echilibru termodinamic**. De exemplu, dacă un sistem prezintă **neuniformităţi de temperatură sau densitate**, atunci va evolua din această stare de neechilibru într-o stare de echilibru, sau către o stare staţionară. **În starea de echilibru neuniformităţile dispar, în timp ce în starea staţionară acestea iau valori constante în timp. Evoluţia sistemului dintr-o stare de neechilibru spre starea de echilibru se face în sensul micşorării neuniformităţilor**.

Dacă **neuniformitatea se referă la densitate**, atunci apare un **transport de masă**, de molecule, până ce **densitatea se uniformizează în sistem.**

Dacă există o **neuniformitate de temperatură, va apărea un transport de energie în sensul uniformizării temperaturii.**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă există o **neuniformitate de mişcare ordonată, de impuls**, atunci se produce un **transport de impuls** până ce dispare neuniformitatea respectivă.

Procesele în care apare un transport de masă, energie sau impuls în sensul diminuării/eliminării neomogenităţilor sistemului termodinamic, poartă numele de fenomene de transport.

Neuniformităţile care provoacă fenomenele de transport determină **forţele termodinamice**. Sub acţiunea forţei termodinamice, în sistemul termodinamic apare un **flux** sau un **curent** al parametrului care variază. Prin **densitatea fluxului de difuzie** (J) se înţelege **masa substanţei transportate în unitatea de timp prin suprafaţa unitate (S=1), dispusă perpendicular pe direcţia de transport:**

$$J = \frac{1}{S} \cdot \frac{dM}{dt}. \qquad (7.1)$$

Fenomenele de transport au loc, cu intensităţi diferite, în orice substanţă, în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Noi ne vom ocupa în primul rând de starea gazoasă, pentru care calculele sunt mai simple.

A studia fenomenele de transport din punct de vedere cinetico-molecular înseamnă a stabili o legătură între **coeficienţii de transport, mărimi macroscopice măsurabile, şi mărimile microscopice caracteristice moleculelor sistemului.** Pentru aceasta trebuie să cunoaştem proprietăţile moleculelor constituente şi legile lor de mişcare în ansamblu, legile de distribuţie statistică.

Cu toate că în cazul fenomenelor de transport, sistemul nu este uniform şi nu se află în echilibru termic, noi vom presupune că abaterea de

la starea de echilibru este mică şi că aplicând statistica Maxwell-Boltzmann nu vom face o eroare inadmisibilă.

7.1. CIOCNIRI INTERMOLECULARE

În teoria cinetico-moleculară simplă se pot obține unele rezultate corecte fără a lua în considerare, în mod direct, ciocnirile între molecule, cum am procedat la deducerea formulei fundamentale, $p=nkT$. În realitate noi am presupus existența ciocnirilor prin care se realizează starea de echilibru a gazului. Dacă într-un gaz în stare de echilibru am introduce un număr de molecule cu viteză mai mare (venind dinspre un perete cu temperatura mai ridicată), atunci starea de echilibru se va deteriora, căci moleculele nu vor mai fi distribuite după viteze conform legii lui Maxwell. Însă după un număr de ciocniri cu alte molecule, se produce un schimb de energie şi în final se ajunge la o nouă stare de echilibru, distribuția maxwelliană restabilindu-se. S-a produs un transport (sau un transfer) de căldură.

Din experiență ştim că transportul de căldură, dintr-o regiune cu temperatura gazului dată într-o regiune cu temperatura mai coborâtă, se face destul de lent, deşi moleculele au viteze de ordinul sutelor de metri pe secundă. Fenomenul se explică prin faptul că o moleculă suferă ciocniri de un număr mare de ori în timp de o secundă, din cauza distanțelor relativ mici între molecule. În acelaşi mod se explică şi viteza redusă a fenomenului de difuzie. Întrepătrunderea a două gaze este împiedicată de

BCU "BABEŞ-BOLYAI" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ciocnirile frecvente între molecule, urmate de schimbarea direcțiilor de mișcare ale acestora. Prin urmare, **ciocnirile intermoleculare joacă un rol esențial în fenomenele de transport** și numai luându-le în considerare vom reuși să dăm o explicație acestor fenomene.

Pentru a ține cont de ciocnirile între molecule, trebuie să aducem unele completări modelului gazului ideal, în care moleculele sunt considerate puncte materiale. **Vom considera moleculele ca având dimensiuni, în primă aproximație fiind sferice. Rezultatul ciocnirii a două molecule identice este schimbarea direcțiilor lor de mișcare.** Aceasta **se datorează existenței forțelor de respingere** care se manifestă la distanțe foarte mici.

Distanța minimă până la care se pot apropia centrele a două molecule identice o considerăm drept <u>**diametru al moleculei**</u> **(2r).** Mai presupunem că **la distanțe mai mari decât 2r, moleculele nu interacționează.** Astfel am introdus <u>**modelul sferelor rigide**</u> (fig. 7.1), asemănând moleculele cu niște bile sferice care se ciocnesc între ele după legile mecanicii clasice.

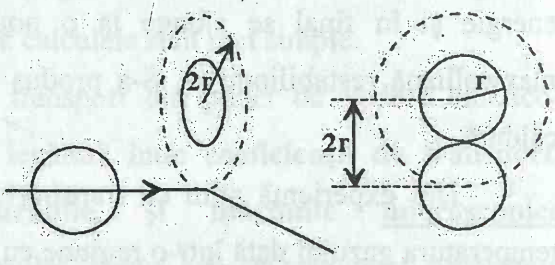


Fig. 7.1

Dat fiind că toate moleculele se află într-o mișcare haotică și continuă, în studierea proceselor de ciocnire vom lua în considerare viteza mișcării relative, una față de alta, a moleculelor.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7.2. DRUM LIBER MEDIU. SECȚIUNE EFECTIVĂ DE CIOCNIRE

În condițiile haosului molecular, toate moleculele se ciocnesc între ele, parcurgând traiectorii rectilinii ale căror direcții se modifică după fiecare ciocnire. **Între două ciocniri consecutive moleculele parcurg drumuri libere de lungimi diferite** $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$ (fig. 7.2).

Valoarea medie a drumului liber se definește prin **media aritmetică a drumurilor libere parcurse de moleculă.** Dacă molecula parcurge în unitatea de timp, un număr mediu $\overline{\nu}$ de drumuri libere, egal cu numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp, $\overline{Z}$, rezultă că viteza medie a moleculelor este

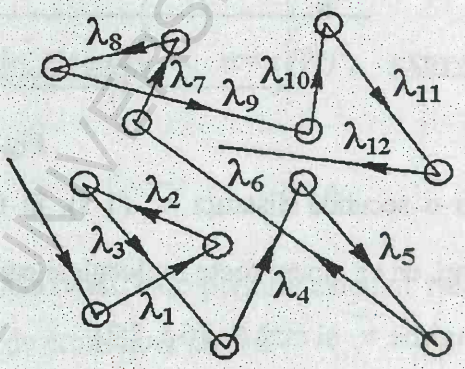


Fig. 7.2

$$\overline{v} = \overline{\nu} \cdot \overline{\lambda} = \overline{Z} \cdot \overline{\lambda}.$$

Calcularea drumului liber mediu se reduce la evaluarea numărului mediu de ciocniri în unitate de timp, $\overline{Z}$. Presupunem că toate moleculele sunt imobile, cu excepția uneia pe care o urmărim noi și care se mișcă cu viteza relativă medie $\overline{v_r}$ (fig. 7.3). Gazul ideal este suficient de rarefiat pentru ca apariția ciocnirilor multiple să fie foarte puțin probabilă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ciocnirea între două molecule se consideră că are loc dacă acestea se apropie la o distanță mai mică de $2r$, r fiind raza efectivă a moleculei, iar **distanța $2r$ se numește diametru efectiv de ciocnire a moleculelor**.

Molecula care se deplasează cu viteza relativă medie $\overline{v_r}$ va parcurge

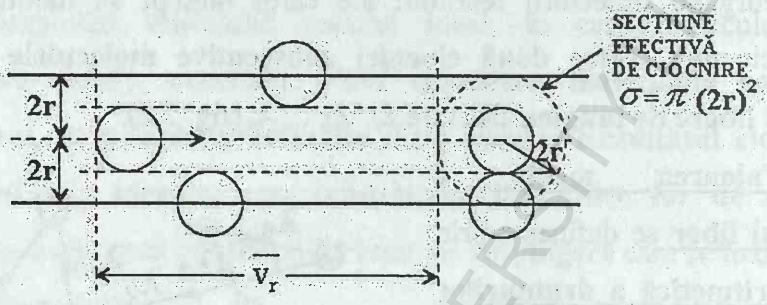


Fig. 7.3

într-o secundă distanța $\overline{v_r} \cdot (1\ s)$, în raport cu celelalte molecule. În acest timp, ea va ciocni toate moleculele care au centrul în interiorul cilindrului de lungime $\overline{v_r}$ și rază $2r$ (fig. 7.3).

Presupunem că traiectoria rămâne rectilinie între două ciocniri. Notând cu n numărul de molecule în unitatea de volum, **numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp** va fi

$$\overline{Z} = n \cdot \pi \cdot (2r)^2 \cdot \overline{v_r}.$$

Atunci drumul liber mediu va fi dat de relația:

$$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{\overline{Z}} = \frac{\overline{v}}{n \cdot \pi (2r)^2 \cdot \overline{v_r}}. \qquad (7.2)$$

Dacă luăm în considerare mișcarea relativă a moleculelor, viteza relativă a moleculei 1 față de molecula 2 are expresia:

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos\theta_{12}.$$

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mediind relaţia de mai sus pentru toate moleculele în mişcare dezordonată obţinem:

$$\overline{v_r^2}=\overline{v_1^2}+\overline{v_2^2}-2\overline{v_1 v_2 \cos\theta_{12}}=\overline{v_1^2}+\overline{v_2^2}=2\overline{v^2}\,.$$

În limita aproximaţiei $\overline{v^2} \approx \bar{v}^2$, putem scrie:

$$\overline{v_r} \approx \sqrt{2}\bar{v}\,.$$

Exprimând (în 7.2) viteza relativă medie prin viteza medie, obţinem:

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\cdot n\cdot\pi\cdot(2r)^2}\,.$$

Notând **secţiunea efectivă de ciocnire** cu $\sigma=\pi\cdot(2r)^2$, **expresia drumului liber mediu** devine:

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\cdot n\cdot\sigma}, \qquad (7.3)$$

cunoscută sub numele de **relaţia lui Maxwell**, care permite calculul valorii secţiunii efective pe baza măsurărilor de drum liber mediu.

Aplicaţii

Relaţia (7.3) ne permite să evaluăm **ordinul de mărime al drumului liber mediu** dacă facem unele ipoteze cu privire la diametrul molecular. De exemplu, considerând diametrul unei molecule egal cu 4×10^{-8} cm, secţiunea efectivă de ciocnire este aproximativ 5×10^{-15} cm^2. În condiţii normale de presiune şi temperatură, într-un centimetru cub de gaz există $2{,}7\times10^{19}$ molecule, iar drumul liber mediu este de ordinul a 5×10^{-6} cm, ceea ce reprezintă aproximativ 100 diametre moleculare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece la temperatură constantă presiunea este proporțională cu numărul de particule din unitatea de volum ($p = nkT$), rezultă că drumul liber mediu variază invers proporțional cu presiunea. La presiunea de 1 torr, valoarea sa va fi de 760 ori mai mare decât la presiunea atmosferică, adică $3{,}8\times10^{-3}$ cm. La o presiune de ordinul 10^{-4} torr, drumul liber mediu devine de ordinul a 40 cm. Aceste evaluări nu sunt decât nişte aproximări ale ordinului de mărime al drumului liber mediu, întrucât valoarea secțiunii efective este greu de apreciat. Dacă moleculele ar fi sfere rigide aşa cum am presupus tacit în evaluările de mai sus, atunci n-ar mai fi nici o dificultate. În realitate, însă, interacțiunile moleculare se manifestă şi înainte de momentul ciocnirii, a schimbării sensului de mişcare, şi aceasta duce la apariția unor efecte suplimentare care nu pot fi explicate în cadrul modelului sferelor rigide.

La temperaturi joase, când energia cinetică medie a moleculelor (de ordinul lui kT) este comparabilă cu energia potențială (ε) de interacțiune în timpul ciocnirii, se manifestă forțele de atracție între molecule. Dacă două molecule trec la o distanță mică una față de alta (totuşi distanța între centrele lor fiind mai mare decât $2r$), ele se vor atrage, deci se ciocnesc, ceea ce nu s-ar fi întâmplat între două molecule care nu interacționează. Ca rezultat, secțiunea efectivă de ciocnire este mai mare; drumul liber mediu devine mai scurt.

La temperaturi ridicate, energia cinetică a moleculelor este mare şi în timpul ciocnirii moleculele se apropie la distanțe mai mici decât $2r$ între centrele lor. Moleculele pot fi considerate ca sfere elastice. Deci nu putem atribui o valoare precisă diametrului moleculei, ci vom vorbi de distanța

minimă la care se pot apropia ca o măsură a diametrului efectiv. În evaluarea acestor corecții se ia în considerare faptul că nu toate ciocnirile sunt centrale, deci în timpul ciocnirii moleculele se vor apropia la distanțe diferite.

Rezultatul acestor două acțiuni, de atracție și de respingere între molecule, duce la o reducere a secțiunii efective de ciocnire cu creșterea temperaturii ($kT>\varepsilon$), deci la o creștere a drumului liber mediu.

7.3. DIFUZIA ÎN GAZE. LEGEA LUI FICK

Mișcarea moleculelor dintr-o regiune cu o concentrație dată, spre o regiune unde concentrația este mai mică, constituie fenomenul de transport numit difuzie. Sensul de mișcare a moleculelor este astfel încât diferența de concentrație tinde să se micșoreze. Difuzia are loc atât în gaze, cât și în solide și lichide. Fenomenul de difuzie este diferit și independent de alte fenomene macroscopice cum sunt curenții de convecție sau vânturile, cauzate tot de diferențele de densitate, presiune și temperatură. Aceste mișcări macroscopice maschează adesea fenomenul de difuzie.

Pe de altă parte un gaz difuzează în alt gaz și atunci când densitățile lor sunt egale. De exemplu, oxidul de carbon și azotul sunt două gaze cu aceeași masă moleculară, 28, deci nu există o diferență de densitate în aceleași condiții de temperatură și presiune și totuși gazele se amestecă prin fenomenul de difuzie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Difuzia are loc şi împotriva câmpului gravitaţional, când un strat de fluid mai dens se găseşte iniţial sub stratul de fluid mai uşor. Între un strat superior de hidrogen în contact cu un strat inferior de azot are loc fenomenul de difuzie, în urma căruia vom găsi azot în stratul superior şi hidrogen în stratul inferior. După un timp suficient de lung cele două straturi, cu înălţimi nu prea mari, vor ajunge la aceeaşi compoziţie şi ca urmare, aceeaşi densitate.

Descrierea macroscopică a fenomenului de difuzie, fără a specifica prezenţa moleculelor individuale, este dată de ecuaţia de difuzie în care intră mărimi macroscopice variabile, cum sunt concentraţia şi fluxul de difuzie.

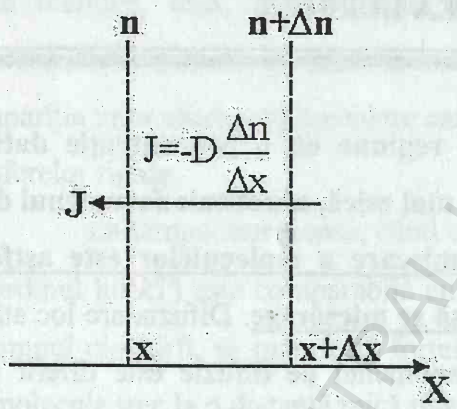


Fig. 7.4

Concentraţia particulelor de tip α se defineşte ca numărul n de particule (molecule, atomi) din unitatea de volum. Considerând cazul simplu când n variază numai de-a lungul unei singure axe de coordonate, pe care o notăm cu X, concentraţia la distanţa x este n, iar la distanţa $(x+\Delta x)$ este $(n+\Delta n)$ (fig. 7.4). **Difuzia are loc în sensul descreşterii concentraţiei, de la o concentraţie dată spre una mai mică.** Bineînţeles că toate considerentele se fac în absenţa curenţilor macroscopici.

Fluxul de difuzie J (sau fluxul de particule) se defineşte ca numărul mediu de particule care traversează suprafaţa de arie unitate în timp de o secundă în sensul pozitiv al axei OX (sau masa substanţei

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care traversează suprafața unitate în unitatea de timp). Fiind considerat pentru unitatea de arie, J se mai numeşte şi **densitatea curentului de difuzie**, sau **densitatea fluxului de difuzie.**

Densitatea fluxului de difuzie (J) variază cu poziția (coordonata x), **dar şi cu timpul**, deci în cazul general putem scrie că este funcție de x şi de t, adică $J=J(x, t)$.

Experimental s-a constatat că fluxul J în orice poziție x este proporțional cu gradientul concentrației în acel punct, conform relației:

$$J_n(x,t) = -D\frac{\partial n}{\partial x}, \text{ sau } J_\rho(x,t) = -D\frac{\partial \rho}{\partial x}, \qquad (7.4)$$

în care ρ este densitatea, iar D este **coeficientul de difuzie**. Această lege a fost formulată de **Fick** în 1855 şi îi poartă numele. Semnul minus (-) marchează faptul că **transportul de masă (de particule) are loc în sensul descreşterii densității**. Când difuzia nu are loc numai pe direcția X, ci şi pe celelalte direcții, utilizăm notația vectorială

$$\overrightarrow{J_\rho}(x,y,z,t) = -D \cdot grad\,\rho,$$

sau

$$\overrightarrow{J_\rho} = \vec{i}J_x + \vec{j}J_y + \vec{k}J_z = -D\left(\vec{i}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial \rho}{\partial z}\right).$$

Semnificația fizică a coeficientului de difuzie rezultă din legea lui Fick scrisă în forma:

$$\frac{1}{S}\frac{dM}{dt} = -D\frac{\partial \rho}{\partial x} \qquad (7.5)$$

şi considerând $\partial\rho/\partial x = 1$ şi S=1, rezultă $D=dM/dt$. Deci **coeficientul de difuzie este numeric egal cu cantitatea din substanța transportată în**

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

unitatea de timp prin suprafața unitate, dispusă perpendicular pe direcția fluxului de difuzie, sub acțiunea unui gradient de densitate egal cu unitatea. Din relația (7.5) rezultă pentru coeficientul de difuzie dimensiunile $L^2 \cdot T^{-1}$. Unitatea de măsură nu are o denumire consacrată, în SI fiind m^2/s.

♦7.4. DIFUZIA ÎN REGIM STAȚIONAR. CALCULAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE

Am văzut că în cazul general, fenomenul de difuzie prezintă o variație atât în timp, cât şi în spațiu. Concentrația de particule (n) şi gradientul său, $\partial n / \partial x$, depind de timp. În cazul când concentrația, deci şi diferența de concentrație între cele două vase este menținută constantă, spunem că difuzia are loc în **regim staționar**. Aceasta înseamnă că valoarea gradientului de concentrație nu variază în timp şi ca urmare, fluxul de difuzie este constant.

De exemplu, dacă la capetele unui tub de lungime Δl şi aria secțiunii transversale S se păstrează, într-un mod oarecare, o diferență de concentrație constantă Δn, atunci de-a lungul tubului apare un gradient de concentrație constant, egal cu $\Delta n/\Delta l$, iar numărul de particule care traversează în orice plan secțiunea transversală a tubului, în unitatea de timp, este $-D \cdot S(\Delta n/\Delta l)$ şi nu variază cu timpul.

Utilizând noțiunea de **drum liber mediu** putem exprima coeficientul de difuzie (D) în funcție de caracteristicile moleculare ale gazului. Chiar

ROMANIAN CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dacă ne limităm la cazul staționar, când gradientul de concentrație este constant, sistemul tot nu se află în echilibru, deci nu se aplică riguros legea distribuției Maxwell. Studierea riguroasă a fenomenelor de transport, în general, se poate face cu ajutorul **ecuației cinetice a lui Boltzmann**, care descrie evoluția unui sistem aflat într-o stare de neechilibru.

În cele ce urmează, vom presupune că abaterea de la starea de echilibru şi de la distribuția Maxwell este mică şi că viteza de transport este mică în raport cu viteza de agitație termică. De asemenea, se presupune că valoarea gradienților ce intervin este mică.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie, *D*, trebuie să cunoaştem mai întâi **numărul *N* de molecule care ciocnesc peretele vasului (sau o suprafață în interiorul gazului, moleculele venind dintr-o singură parte), în timp de o secundă, pe suprafața de arie S.** Acest număr se calculează utilizând expresia distribuției moleculelor după viteze (secțiunea 6.10) şi se găseşte expresia:

$$N_1 = \frac{1}{4} n\bar{v} \cdot S, \qquad (7.6)$$

n fiind concentrația de molecule, iar $\bar{v}$-viteza medie.

Utilizând această expresie corectă pentru numărul de molecule care traversează suprafața cu aria *S* în unitatea de timp, obținem valoarea corectă a coeficientului de difuzie, numai dacă mai facem o corecție privind unghiul de incidență a moleculelor pe suprafața considerată. O expresie mai uşor de stabilit pentru coeficientul de difuzie se obține făcând ipoteza simplificatoare că 1/3 din numărul total de molecule se mişcă pe direcția *OX*, 1/6 din molecule în sensul pozitiv şi 1/6 în sensul negativ. Deci

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresia numărului de molecule care lovesc suprafața de arie S în unitatea de timp, venind dintr-o singură parte devine:

$$N_1 = \frac{1}{6} n\overline{v} \cdot S \,. \qquad (7.7)$$

Cu această ipoteză, plauzibilă dar mai puțin riguroasă, se obține factorul numeric corect al coeficientului de difuzie, 1/3, şi nu 1/2 cum s-ar obține dacă am utiliza relația (7.6), fără corecții.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie, să considerăm o suprafață cu aria S, perpendiculară pe axa X în interiorul unui gaz şi să calculăm numărul de particule care trec prin ea în unitatea de timp venind din ambele părți, dinspre $+X$ şi dinspre $-X$ (fig. 7.5).

În condiții de echilibru, numărul moleculelor care vin dintr-o parte este egal cu acela al moleculelor care vin din partea opusă, dar când apare un gradient de concentrație, va apărea şi un flux de particule prin suprafața S. Presupunem că există un gradient de concentrație, dar abaterea de la echilibru nu este prea mare.

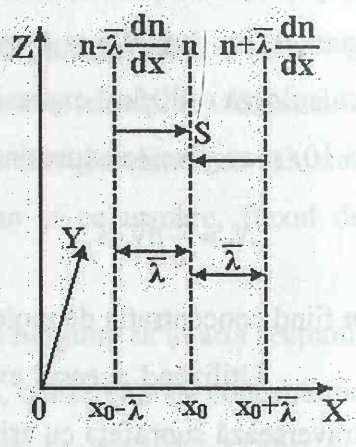


Fig. 7.5

În primă aproximație, fiecare moleculă care trece prin S a suferit ultima ciocnire la distanța egală cu un drum liber mediu, $\overline{\lambda}$. Aceasta întrucât nu toate moleculele cad perpendicular pe S. Ultima lor ciocnire a avut loc pe o sferă cu raza $\overline{\lambda}$ în jurul suprafeței S. Deoarece pe distanța $\overline{\lambda}$, de o parte şi de alta a suprafeței S, nu se produc ciocniri între

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

molecule, vom lua în considerare caracteristicile gazului (concentrația) la distanța $\bar{\lambda}$ față de suprafața S.

Concentrația în planul S este n, la distanța $-\bar{\lambda}$, este $n-\bar{\lambda}\cdot(dn/dx)$, iar la distanța $+\bar{\lambda}$, este $n+\bar{\lambda}\cdot(dn/dx)$.

Fluxul total pe suprafața unitate, în sensul de creştere a lui x, este

$$J=-\frac{1}{6}\bar{v}\left(n+\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)+\frac{1}{6}\bar{v}\left(n-\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)=-\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}.$$

Prin comparație cu legea lui Fick, **coeficientul de difuzie** va avea expresia cinetico-moleculară

$$D=\frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}. \qquad (7.8)$$

Observăm că există o proporționalitate a coeficientului de difuzie cu $\sqrt{T}$ (căci avem $\bar{v}\sim\sqrt{T}$) şi o inversă proporționalitate cu p (în virtutea dependenței $\bar{\lambda}\sim 1/p$).

7.5. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ. LEGEA LUI FOURIER

Procesul de transmitere a energiei termice, a căldurii, este de asemenea un **fenomen de transport**. De data aceasta **se transportă mişcarea dezordonată a moleculelor, energia lor cinetică de agitație termică**, dintr-o regiune cu temperatura dată, într-o regiune mai rece. Într-o regiune caldă a unui solid, atomii au o amplitudine de vibrație mai mare,

BUJANU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

într-o regiune mai caldă a unui gaz, moleculele au o energie cinetică suplimentară. Această energie se transmite, prin ciocniri, moleculelor vecine, fără ca moleculele să capete o mişcare dirijată.

Pentru a stabili ecuaţia de propagare a căldurii, vom considera cazul simplu când mediul în care se propagă este omogen şi izotrop, curenţii de convecţie lipsesc, iar propagarea se face într-o singură direcţie, fără pierderi laterale.

Ca şi în cazul difuziei, notăm cu ***J*** densitatea fluxului de căldură, adică **acea cantitate de căldură care în timp de o secundă este transportată prin suprafaţa unitate orientată perpendicular pe direcţia de propagare.** Experienţa arată că propagarea căldurii se face totdeauna dinspre zona mai caldă spre zona mai rece şi că densitatea fluxului de căldură J este proporţională cu gradientul de temperatură:

$$J(x,t) = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (7.9)$$

În cazul când între două puncte situate la distanţa l se menţine o diferenţă de temperatură constantă $(T_2\text{-}T_1)$, se poate scrie:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{l} \text{ şi } J(x) = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{l},$$

adică fenomenul este staţionar, fluxul de căldură nu depinde de timp.

Constanta de proporţionalitate κ se numeşte coeficient de conductibilitate termică sau conductivitate termică. Această lege a fost stabilită în anul 1822 de către **Joseph Fourier** (1768-1830).

Din legea lui Fourier scrisă sub forma $\delta Q/dt = -\kappa S \cdot (dT/dx)$, rezultă dimensiunile lui κ: $[\kappa]=[Q]/[LT\theta]$ şi ca urmare, unitatea de măsură este

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

J/m·s·K=W/m·K. Sensul fizic al acestui coeficient rezultă dacă se presupune un gradient de temperatură unitate, $dT/dx=1$ şi o arie unitate, $dS=1$. Deci κ **reprezintă (este numeroc egal cu) cantitatea de căldură care în unitatea de timp străbate suprafaţa izotermă cu aria de o unitate, când în regiunea acestei suprafeţe gradientul de temperatură este egal cu unitatea.**

♦7.6. CALCULAREA COEFICIENTULUI DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ LA GAZE

Utilizând aceeaşi metodă ca şi în cazul coeficientului de difuzie, putem calcula **coeficientul de conductibilitate termică.** **Mărimea transportată este energia cinetică medie de translaţie a moleculelor**, aşa încât vom lua în considerare nu gradientul de temperatură, ci gradientul acestei energii corelate cu temperatura prin relaţia:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT\,. \qquad (7.10)$$

În regiunea suprafeţei S energia cinetică medie a moleculelor este $(3/2)kT_0$, iar la o distanţă egală cu drumul liber mediu, este $(3/2)k\left(T_0 \pm \bar{\lambda}\cdot(\partial T/\partial x)\right)$. Deci energia termică transportă în unitatea de timp prin suprafaţa unitate, în direcţia axei OX, este:

$$J_x=-\frac{1}{6}n\bar{v}\cdot\left(\frac{3}{2}kT_0+\bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{1}{6}n\bar{v}\cdot\left(\frac{3}{2}kT_0-\bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right).$$

BCU ING / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin comparația cu legea lui Fourier (7.9), vedem că expresia coeficientului de conductibilitate este

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v}\cdot n\frac{3}{2}k. \qquad (7.11)$$

Pentru a lua în considerare şi alte energii, în afară de cea de translație (în cazul gazelor poliatomice), este convenabil să introducem căldura specifică la volum constant c_V, prin intermediul relațiilor:

$$C_V = c_V \cdot N_A \cdot m = \frac{3}{2}k \cdot N_A; \quad \frac{3}{2}k = c_V \cdot m.$$

Acum (7.11) ia forma:

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot n\cdot m\cdot c_V = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho\cdot c_V. \qquad (7.12)$$

Se observă imediat independența de presiune (sau de n) a coeficientului de conductibilitate termică al gazelor.

7.7. VISCOZITATEA GAZELOR. LEGEA LUI NEWTON

Suntem obişnuiți să asociem fenomenul de viscozitate sau de frecare internă în primul rând lichidelor, însă el apare şi în gaze şi în solide. Din punct de vedere macroscopic, fenomenul este studiat mai ales la dinamica fluidelor, de aceea ne propunem numai să amintim legea care guvernează fenomenul, pentru a arăta că este un proces de transport şi apoi să calculăm coeficientul de viscozitate în cadrul teoriei cinetico-moleculare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm **un strat de gaz (sau lichid) limitat de două plăci plane paralele, una deplasându-se în direcția *OX* cu viteza u_x, iar cealaltă fiind imobilă (u_x=0)** (fig. 7.6). Placa mobilă va antrena moleculele de gaz cu care vine în contact imprimându-le viteza dirijată u_x, suprapusă vitezei de agitație termică. Este evident că o moleculă care datorită agitației termice se ciocnește cu placa în mișcare cu viteza u_x, va căpăta, în urma ciocnirii, o viteză suplimentară pe direcția *OX*. Stratul de gaz antrenat în mișcare va antrena și el la rândul lui stratul următor, dar cu o viteză mai mică, în așa fel încât apare un gradient al vitezei pe direcția *OX*, **perpendicular pe viteza de mișcare.**

Din punct de vedere cinetico-molecular, **explicația (calitativă) a acestui fenomen se bazează pe luarea în considerare a <u>transportului de impuls</u>, dirijat de la stratul cu o viteză dată spre stratul cu viteză mai mică.** Datorită agitației termice, prin suprafața de separație *dS* a două straturi cu viteze de mișcare diferite, moleculele difuzează în ambele sensuri transportând impulsul lor $m(u_x+du_x)$, într-un sens și mu_x, în sens contrar. Prin aceasta se realizează un transport de impuls de la stratul cu viteză mai mare spre celălalt strat.

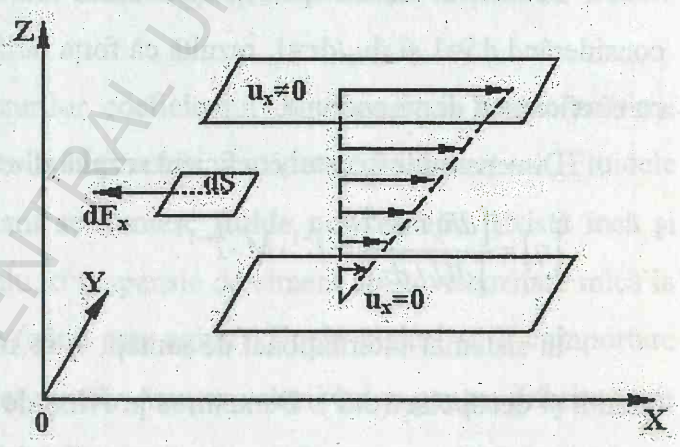


Fig. 7.6

EDUARD CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fenomenul de viscozitate sau de frecare internă poate fi evaluat prin forța de frecare ce se exercită asupra suprafeței unitate ce separă două straturi cu viteze diferite. Încă în 1686, **Newton** a observat că această forță este proporțională cu gradientul vitezei pe direcția perpendiculară pe direcția de mișcare, așa că se poate scrie:

$$\frac{dF_x}{dS} = -\eta \frac{du_x}{dz}. \qquad (7.13)$$

Factorul de proporționalitate η se numește coeficient de viscozitate sau coeficient de frecare internă. Semnul minus (-) s-a introdus pentru a preciza că forța de frecare (internă) este îndreptată în sens contrar mișcării și prin aceasta se păstrează aceeași formă pentru legile tuturor celor trei fenomene de transport.

Pentru a defini pe η, procedăm ca în cazurile precedente; considerând $dS=1$ și $du_x/dz=1$, rezultă că forța de frecare este numeric egală cu coeficientul de viscozitate.

Dimensiunile acestui coeficient rezultă din relația:

$$[\eta] = \frac{[dF_x / dS]}{[dU / dz]} = L^{-1} \cdot M \cdot T^{-1}.$$

În sistemul internațional de unități, η se măsoară în $N \cdot s/m^2$, unitate numită și decapoise (daP). Denumirea provine de la unitatea de viscozitate în sistemul CGS care este Poise, după numele lui J. Poiseuille (1799-1869).

Din legea lui Newton în forma (7.13) nu rezultă că viscozitatea este un fenomen de transport. Dar dacă luăm în considerare relația $F \cdot dt = d(mv)$, relația (7.13) devine:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$J_p = \frac{d^2(mv)}{dt \cdot dS} = -\eta \frac{du_x}{dz},$$

ceea ce arată că impulsul transportat în unitatea de timp prin suprafața unitate este proporțional cu gradientul de viteză.

Regimul nestaționar al fenomenului de viscozitate este mai mult o problemă de curgere a fluidelor şi fiind o problemă mult mai complexă, nu o vom aborda aici. În schimb, precizăm că şi frecarea internă, ca şi celelalte fenomene de transport, are loc în orice substanță, sub orice formă de agregare. În solide nu este posibilă o deplasare a două straturi adiacente pe o distanță prea mare fără a se produce o ruptură, o forfecare, în schimb este posibilă o deplasare oscilatorie pe distanțe mici.

Pentru a menține mişcarea de oscilație este necesară cheltuirea unei energii, care se transformă în căldură datorită existenței forțelor de frecare internă ce se opun mişcării.

În majoritatea cazurilor coeficientul de viscozitate este o mărime constantă, aşa cum am presupus şi noi în considerentele de mai sus. Fluidele pentru care η este constant se numesc **fluide newtoniene**. Există însă şi multe excepții. De exemplu, o suspensie de ciment are o viscozitate mică la o mişcare cu viteză mare (când este agitat). Unele uleiuri au o comportare asemănătoare, sau complet opusă. Asupra valorii lui η pentru diferite gaze vom reveni în paragrafele următoare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

♦7.8. CALCULAREA COEFICIENTULUI DE VISCOZITATE LA GAZE

Urmând calea pe care am mers pentru a calcula coeficienții D şi η, vom stabili şi expresia legăturii dintre η şi mărimile moleculare caracteristice gazului. Impulsul transportat în unitatea de timp prin suprafața unitate, pe direcția gradientului de de viteză, este egal cu:

$$\frac{d^2(m\mathrm{v})}{dt \cdot dS} = J_z = -\frac{1}{6} n\bar{\mathrm{v}} \left[mu_0 + \bar{\lambda} \frac{\partial (mu_x)}{\partial z} \right] + \frac{1}{6} n\bar{\mathrm{v}} \left[mu_0 - \bar{\lambda} \frac{\partial (mu_x)}{\partial z} \right]$$

şi prin comparație cu legea lui Newton (7.13), rezultă:

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \bar{\mathrm{v}} \cdot \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{\mathrm{v}} \cdot \bar{\lambda} . \qquad (7.14)$$

Măsurarea coeficientului de viscozitate se poate face studiind curgerea gazului printr-un tub de lungime l şi rază R, sub acțiunea unei diferențe de presiune cunoscute, Δp, când volumul gazului scurs în unitatea de timp este dat de formula lui Poiseuille:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} . \qquad (7.15)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7.9. CONCORDANȚA REZULTATELOR TEORETICE CU DATELE EXPERIMENTALE

În paragrafele anterioare am dedus **expresiile celor trei coeficienți de transport în gaze**:

$$D=\frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v};\quad \kappa=\frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho\cdot c_V;\quad \eta=\frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho.$$

Se observă că între aceşti coeficienți există relațiile:

$$\eta=\rho\cdot D;\quad \kappa=\rho\cdot c_V\cdot D \text{ şi } \kappa/\eta=c_V, \qquad (7.16)$$

care permit calcularea valorii a doi coeficienți, când se cunosc valorile mărimilor ρ şi c_V şi se măsoară valoarea celui de al treilea, în aceleaşi condiții de presiune şi temperatură. Ultima dintre relațiile (7.16) ne oferă posibilitatea verificării valabilității teoriei prezentate mai sus.

Datele experimentale pentru un număr mare de gaze au arătat că această relație nu este chiar corectă şi că trebuie modificată introducând un factor de corecție A:

$$\frac{\kappa}{\eta}=A\cdot c_V,$$

de ordinul unității.

Teoria riguroasă a fenomenelor de transport pentru gaze cu molecule sferice arată că **valoarea corecției este** $A\approx 2{,}5$, în bună concordanță cu experimentele.

Teoria simplă prezentată aici are totuşi o fundamentare corectă, confirmată de faptul că reuşeşte să prezinte suficient de corect dependența

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coeficienților de transport D, κ și η de presiune și de temperatură, într-un interval destul de larg de valori.

♦7.10. TRANSPORTUL TURBULENT ÎN ATMOSFERĂ

O caracteristică esențială a atmosferei o reprezintă **turbulența**. Atmosfera (îndeosebi pătura sa cea mai joasă, troposfera) este sediul unor mișcări turbulente cu intensități și scări spațio-temporale extrem de diverse. În atmosferă iau naștere, se dezvoltă și se sting în mod continuu turbioane (**vortexuri**), prin intermediul cărora are loc transformarea energiei mecanice în energie internă.

Particulele individuale de aer antrenate în aceste mișcări turbionare au traiectoriile foarte sinuoase, aleatoare, suferind variații extrem de rapide. În mișcarea sa, o particulă de aer se îndepărtează din ce în ce mai mult de poziția inițială, analog oarecum cu mișcarea unei molecule în gaz.

Turbulența atmosferică conduce la o amestecare foarte intensă a aerului și la o interacțiune foarte puternică a straturilor de aer antrenate, ceea ce are ca rezultat **o nouă formă de transport** de masă, impuls și căldură, mult mai eficientă în comparație cu cea bazată pe mișcarea moleculară-**transportul turbulent**.

Fluxul vertical generat de turbulență este opus gradientului, întrucât proprietățile care sunt transportate (impuls, energie termică, conținutul de vapori de apă și de impurități ș.a.) se propagă în sensul descreșterii valorilor

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acestora. Cu cât turbulența sau gradientul este mai mare, cu atât creşte rata de amestecare sau de transport.

În mod uzual, se consideră că transportul turbulent poate fi caracterizat în mare măsură în mod analog cu transportul molecular. Astfel, expresia fluxului vertical turbulent al mărimii transportate q are forma simplă:

$$P_{q,t} = -\rho k_z \frac{\partial \bar{q}}{\partial z}, \qquad (7.17)$$

unde ρ este densitatea medie a aerului, iar mărimea k_z poartă numele de **coeficient de turbulență**. El caracterizează intensitatea transportului turbulent al unei mărimi fizice pe direcția Z. Mărimea q poate fi, de exemplu, concentrația specifică a unei substanțe oarecare conținute în aer (q grame de substanță la 1 g de aer), sau o proprietate oarecare (impuls, energia termică) raportată la unitatea de masă a aerului.

Expresia (7.17) pentru fluxul turbulent este analoagă ca formă (nu însă ca şi conținut fizic) cu aceea a fluxului molecular, cu expresia:

$$Q_{mol} = -\rho D \frac{\partial q}{\partial z}, \qquad (7.18)$$

în care D este coeficientul de difuzie moleculară, cu aceleaşi dimensiuni ca şi k. Fluxul molecular este proporțional cu gradientul concentrației specifice.

În ceea ce priveşte valorile coeficienților de difuzie, este de remarcat că în cazul difuziei moleculare, valoarea tipică la 0 °C, este de 0,2 cm^2/s, în timp ce valoarea coeficientului de turbulență este de $(1,5\text{-}40)\times10^3$ cm^2/s. Prin urmare, **intensitatea fluxului turbulent vertical este cu 4-5 ordine de mărime mai mare decât aceea a fluxului molecular**.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Concluzia este valabilă şi în cazul transportului vertical de căldură, în care conductivitatea termică turbulentă ia valori depăşind cu 5 ordine de mărime corespondentul molecular, aşa cum am menţionat în cap. 2 (2.2.1). Valorile "coeficientului de macroturbulenţă" poate atinge, în anumite cazuri, valori enorme, de ordinul a 10^6 m^2/s.

În cazul transportului turbulent de impuls, prin analogie cu transportul molecular (curgerea laminară), descris de relaţia

$$\tau = \mu \frac{d\bar{u}}{dz}, \qquad (7.19)$$

se poate scrie :

$$\tau \approx A \frac{d\bar{u}}{dz} = \rho k_m \frac{d\bar{u}}{dz}, \qquad (7.20)$$

unde τ (forţa pe unitatea de arie a unei suprafeţe orizontale, rezultată din forfecarea verticală a vântului orizontal, sau rata de variaţie a impulsului pe unitate de arie) reprezintă **efortul de forfecare**, μ este coeficientul de viscozitate dinamică, iar $A = \rho k_m$ poartă numele de **coeficient de schimb**; mărimea k_m reprezintă **coeficientul de viscozitate turbulentă** pentru transportul de impuls, analog coeficientului de viscozitate moleculară cinematică, ν (proporţional cu μ: $\nu = \mu/\rho$). În atmosferă, valorile lui μ sunt cu mult inferioare acelora ale lui A.

Caracterul turbulent al mişcărilor atmosferice în stratul limită este determinat de neregularităţile prezente la suprafaţa terestră, de încălzirea neuniformă a acesteia, precum şi de unele caracteristici hidrodinamice ale aerului (viteza, viscozitatea ş.a.). Gradul de turbulenţă al mişcărilor atmosferice creşte odată cu dimensiunile neregularităţilor scoarţei terestre,

ca şi cu temperatura acesteia. De aceea, transportul vertical turbulent are intensitate mai mare desupra regiunilor de uscat neuniforme, în comparație cu regiunile oceanice, se dezvoltă mai mult în timpul verii decât iarna şi este mai puternic în timpul zilei, comparativ cu noaptea.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 8

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

GAZE REALE

Modelul gazului ideal a condus la rezultate concordante cu datele experimentale numai în condițiile gazelor la presiuni foarte mici. O precizie mai bună în evaluările teoretice privind **comportarea gazelor reale**, fără restricții în ce privește presiunea și temperatura, se poate obține luând în considerare **volumul propriu al moleculelor** și **forțele de interacțiune** ce **se manifestă în intervalele de timp dintre ciocniri.** În consecință, ecuația de stare a gazelor reale se va deosebi de ecuația de stare a gazului ideal prin niște coeficienți de corecție.

8.1. LUAREA ÎN CONSIDERARE A INTERACȚIUNILOR MOLECULARE

Existența forțelor de interacțiune moleculară este evidentă în cazul lichidelor, dar mai ales în cazul solidelor, acestea opunând o rezistență apreciabilă atât la întindere, cât și la comprimare. În cazul gazelor reale, interacțiunile moleculare pot fi evidențiate prin analiza atentă a izotermelor, într-un interval de presiuni mai larg (sute de atmosfere).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Compresibilitatea izotermă a gazelor reale

Legile gazului ideal descriu cu suficientă precizie comportarea gazelor reale, dacă acestea se află la presiuni reduse (până la câteva atmosfere). În general, comportarea gazelor reale se abate de la aceste legi, fapt reflectat în **aspectul izotermelor** şi în **fenomenul de lichefiere** (care nu există pentru gazul ideal).

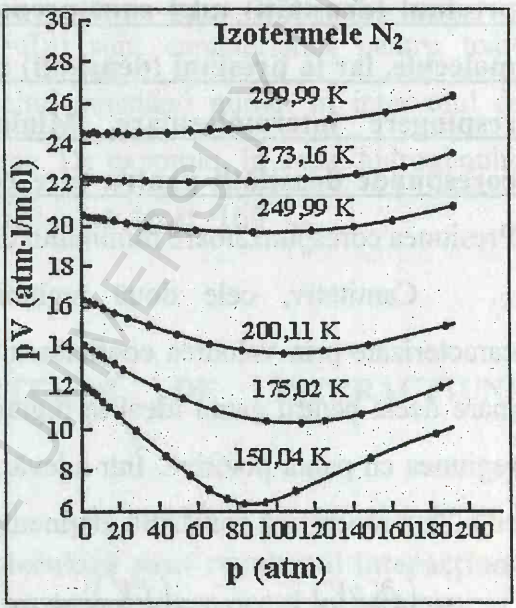


Fig. 8.1 (după [64])

În <u>**coordonate Clapeyron**</u> <u>(p=f(V))</u> este dificil de observat abaterile de la legea Boyle-Mariotte, adică abaterea de la hiperbola echilateră, în schimb, în <u>**coordonatele introduse de E. Amagat**</u> <u>(pV=f(p))</u>, abaterile de la legea Boyle-Mariotte sunt mai evidente, traducându-se prin abateri de la reprezentarea grafică printr-o dreaptă. Se observă (fig. 8.1) că **izotermele pentru un gaz real prezintă un minim la o anumită presiune**, care diferă de la o temperatură la alta. Acest minim se observă pentru toate gazele reale, dacă temperatura este suficient de coborâtă, fiind mai puţin accentuat la temperaturi mai înalte. Calitativ, variaţia produsului pV cu presiunea se explică în modul următor. Scăderea iniţială se datorează existenţei forţelor de atracţie între molecule, care determină o presiune internă suplimentară. La o creştere a presiunii externe

corespunde o scădere a volumului mai mare decât aceea cerută de legea Boyle-Mariotte. Începând cu o anumită presiune, gazul real devine mai puțin compresibil; creşterea presiunii nu este însoțită de o scădere corespunzătoare a volumului, astfel încât produsul pV să rămână constant; aici se fac simțite forțele de respingere moleculară. Cu alte cuvinte, **la presiuni (densități) mici sunt preponderente forțele de atracție între molecule, iar la presiuni (densități) mari sunt preponderente forțele de respingere întermoleculare. Minimul de pe izotermele Amagat corespunde densității pentru care cele două acțiuni își fac echilibrul.** Presiunea corespunzătoare minimului depinde de temperatură.

Cantitativ, cele două regiuni ale izotermelor Amagat pot fi caracterizate prin valoarea coeficientului de compresibilitate, care este mai mare decât pentru gazul ideal în regiunea cu pantă negativă şi mai mic, în regiunea cu pantă pozitivă. Într-adevăr, prin derivarea funcției pV în raport cu p, la temperatură constantă, obținem:

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = pV\left[\frac{1}{p} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]. \quad (8.1)$$

Observăm că pentru gazul ideal, coeficientul de compresibilitate, definit prin relația $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$, are expresia $\kappa^i_T = 1/p$ şi ca urmare, putem scrie:

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = pV(\kappa^i_T - \kappa_T). \quad (8.2)$$

Minimul izotermei este indicat de anularea derivatei, deci atunci când **coeficientul de compresibilitate izotermă al gazului real este egal cu coeficientul de compresibilitate izotermă al gazului ideal.** La presiuni

mai mici vedem că panta curbei este negativă, $\partial(pV)/\partial p < 0$ şi ca urmare, avem $\kappa_T > \kappa_T^i$, ceea ce ne confirmă faptul că gazul real are un coeficient de compresibilitate mai mare decât gazul ideal, la aceeaşi temperatură. La presiuni mai mari, panta curbelor devine pozitivă, $\partial(pV)/\partial p > 0$ şi rezultă $\kappa_T < \kappa_T^i$, deci compresibilitatea gazului real este mai mică decât a gazului ideal. Minimele pe izotermele pV=f(p) sunt caracteristice pentru toate gazele, diferenţa de la un gaz la altul constând numai în intervalul de temperaturi la care apar aceste minime. De exemplu, în cazul hidrogenului se pot observa numai la temperaturi mai joase decât -160 °C.

♦8.2. NATURA FORŢELOR DE INTERACŢIUNE MOLECULARĂ

Forţele de interacţiune moleculară sunt rezultatul interacţiunii sistemelor de sarcini electrice, deci sunt de natură electromagnetică. La distanţe intermoleculare mari în comparaţie cu dimensiunile moleculelor, forţele de interacţiune sunt de atracţie. Dacă acestea scad sub o anumită valoare, forţele intermoleculare devin forţe repulsive. Aceasta se întâmplă atunci când învelişurile electronice exterioare ale moleculelor încep să se întrepătrundă.

Forţele de atracţie între molecule neutre sunt numite forte Van der Waals. Ele apar atât între molecule care au **dipoli (cvadripoli) electrici**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

permanenți, dând naștere la **efectul de orientare,** cât și între molecule cu **dipoli sau multipoli induși.**

a) **Forțele de orientare** apar între moleculele care au un **moment electric permanent.** (Prin definiție momentul electric $\vec{p}$ este dat de formula $\vec{p} = \vec{l} \cdot q$, în care l este distanța dintre "centrul" sarcinilor electrice pozitive ($+q$) și al celor negative ($-q$) din aceeași moleculă). Aceste forțe tind să orienteze moleculele cu momentele lor electrice paralele, dar agitația termică se opune acestei orientări cu atât mai mult cu cât temperatura T este mai ridicată. Energia potențială de interacțiune a două molecule identice, având un moment electric (dipolar) $\vec{p}$, este dată de relația :

$$E_{or} = -\frac{2p^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 3kT} \cdot \frac{1}{r^6}, \qquad (8.3)$$

în care ε_0 este permitivitatea vidului, iar k este constanta lui Boltzmann. Relația este corectă la temperaturi mari și presiuni joase, când distanța între dipoli este mult mai mare în comparație cu lungimea lor.

b) **Forțele de inducție** apar între molecule cu un grad înalt de polarizabilitate. Între aceste molecule, care nu prezintă un dipol electric permanent, nu apar forțe de orientare, însă atunci când o moleculă intră în câmpul altei molecule vecine, ea se polarizează, căpătând un moment electric dipolar indus. Cu cât molecula se polarizează mai ușor, cu atât momentul electric dipolar este mai mare. Energia potențială de interacțiune este proporțională cu pătratul momentului electric dipolar p și cu polarizabilitatea moleculei, α:

BCU ARGEȘ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_i = \frac{-2\alpha p^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}. \qquad (8.4)$$

Orientarea moleculelor neavând importanță, energia potențială de interacțiune de inducție nu depinde de temperatură.

c) **Forțele de dispersie** apar ca rezultat al interacțiunii unor momente electrice dipolare momentane care apar datorită mișcării eletronilor în moleculă. Prin existența forțelor de dispersie se explică și interacțiunile între atomii gazelor nobile (pot fi lichefiate), care sunt nepolare și greu polarizabile, păturile lor electronice fiind foarte rigide. În absența forțelor de orientare și a celor de inducție, numai forțele de dispersie sunt responsabile de interacțiunile între aceste molecule. La un moment dat electronii dintr-o moleculă ajung într-o configurație în care molecula posedă un dipol electric instantaneu. Acesta induce un dipol electric în molecula vecină. Din interacțiunea celor doi dipoli apare forța de atracție între cele două molecule. Forța de dispersie este tocmai forța medie de atracție între molecule, calculată pentru toate configurațiile electronice ale primei molecule considerate. Acest efect are caracter cuantic și se numește **efect de dispersie**, întrucât oscilațiile sarcinilor electrice din moleculă produc dispersia luminii (refracția diferită a radiațiilor cu diferite frecvențe).

Energia potențială de interacțiune datorită forțelor de dispersie este dată, în primă aproximație, de relația :

$$E_d = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}, \qquad (8.5)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care h este constanta lui Planck, ν_0 este frecvența oscilațiilor corespunzătoare energiei E_0 (energia la temperatura T=0 K, $E_0=h\nu_0/2$), iar α este polarizabilitatea moleculei.

După cum indică măsurările, forțele de dispersie au o pondere însemnată mai ales pentru substanțele nepolare şi pentru cele slab polare. Forțele de orientare sunt preponderente în cazul moleculelor polare. Forțele de inducție au o contribuție mai slabă în raport cu celelalte două tipuri de interacțiuni.

Energia potențială totală datorită forțelor de atracție (forțele Van der Waals) este dată de suma celor trei energii

$$E_p^a = E_{or} + E_i + E_d = -\frac{B}{r^6} \qquad (8.6)$$

şi **variază invers proporțional cu puterea a şasea a distanței dintre cele două molecule ce interacționează**.

Când moleculele se apropie una de alta la distanțe mai mici ($r \leq 10^{-8}$ cm), forțele de respingere devin mai mari decât forțele de atracție.

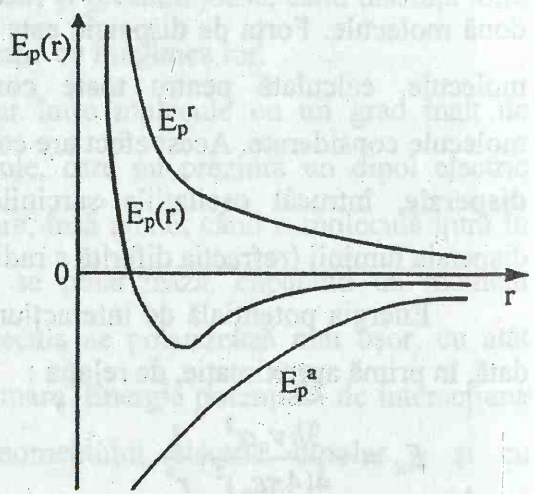


Fig. 8.2

Existența forțelor de respingere este evidentă în cazul solidelor şi lichidelor, care sunt puțin compresibile, dar se manifestă şi în cazul gazelor dense. Explicarea apariției forțelor de respingere se poate da numai în

mecanica cuantică, **forțele intermoleculare de repulsie fiind în strânsă legătură cu forțele chimice de schimb care condiționează legătura covalentă. La distanțe intermoleculare mici, păturile electronice ale celor două molecule vecine se suprapun parțial și aceasta duce la apariția forțelor de respingere.** Calculele efectuate în acest sens conduc la stabilirea unei dependențe exponențiale a energiei potențiale de respingere în funcție de distanța intermoleculară. Pentru a ușura calculele, uneori se preferă o **expresie a energiei pontențiale de respingere** de forma

$$E_p^r = \frac{A}{r^p}, \qquad (8.7)$$

în care A este o constantă, iar p este un exponent mai mare decât 9. Deci această energie potențială variază mult mai puternic cu distanța.

Energia potențială totală de interacțiune moleculară este dată de suma :

$$E_p(r) = E_p^r + E_p^a = \frac{A}{r^p} - \frac{B}{r^6}, \qquad (8.8)$$

în care **primul termen reprezentă energia de respingere, iar cel de al doilea, energia de atracție.** În figura 8.2. este prezentată dependența acestor energii în funcție de distanța dintre molecule.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.3. ECUAȚIA DE STARE VAN DER WAALS A GAZELOR REALE

Ecuația de stare a unui sistem fizic omogen este o relație între parametrii de stare p, V şi T ai sistemului în echilibru, la care se poate adăuga şi *masa* sistemului, exprimată în moli. Cunoaştem ecuația de stare a gazului ideal, care reprezintă o stare limită a oricărui gaz real. Ca urmare, **ecuația de stare a gazelor reale va fi mai complexă, dar la limită, pentru densități mici, trebuie să se reducă la ecuația de stare a gazului ideal.** Aceasta justifică încercările de a modifica ecuația de stare a gazului ideal pentru a descrie starea gazelor reale.

Din analiza curbelor de compresibilitate izotermă a gazelor reale am văzut că **abaterea de la legile gazului ideal poate fi explicată prin existența forțelor de respingere şi a forțelor de atracție între molecule.** Modul cel mai simplu de a lua în considerare forțele de respingere constă în a considera că **moleculele nu sunt puncte materiale, ci au dimensiuni şi volumul ocupat de gaz nu poate fi redus la o valoare mai mică decât volumul ocupat de moleculele gazului dacă acestea ar fi aduse în contact unele cu altele (modelul sferelor rigide).** Notând cu b **volumul minim pe care îl poate ocupa un mol de gaz,** rezultă că volumul în care se pot mişca moleculele nu mai este V_μ, ci $V_\mu - b$**.** Astfel am introdus o primă corecție în ecuația de stare a gazului ideal, care devine:

$$p = \frac{RT}{V_\mu - b}. \qquad (8.9)$$

BCU ASIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În această ecuație, p reprezintă **presiunea de echilibru** exercitată de gaz asupra pereților vasului. Dar între moleculele gazului manifestându-se forțe de atracție, înseamnă că moleculele de lângă pereții vasului vor fi atrase de moleculele din interior, iar presiunea exercitată de gaz asupra pereților va fi mai mică cu Δp:

$$p = \frac{RT}{V_\mu - b} - \Delta p . \qquad (8.10)$$

Această scădere a presiunii este proporțională cu concentrația moleculelor din stratul de lângă perete, dar şi cu concentrația moleculelor din interior, care este aceeaşi, notată cu n. Deci putem scrie $\Delta p \sim n^2$, precum şi $n = N_A / V_\mu$, rezultând $\Delta p \sim 1/V_\mu^2$ sau $\Delta p = a/V_\mu^2$. Cu această a doua corecție, ecuația de stare a gazului ideal devine **ecuația de stare Van der Waals, pentru un mol de gaz real**:

$$\left(p + \frac{a}{V_\mu^2}\right)\left(V_\mu - b\right) = RT . \qquad (8.11)$$

Pentru o cantitate oarecare de gaz (**ν moli**), ecuația de stare a gazului real are forma:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)\left(V - \nu b\right) = \nu RT . \qquad (8.12)$$

Ea poartă numele fizicianului olandez **Van der Waals** (1837-1923), cel care a formulat-o prima dată în 1873.

Corecția $\nu^2 a/V^2$ are semnificația unei presiuni, presiunea internă, iar corecția b este covolumul şi reprezintă volumul minim până la care poate fi comprimat un mol de gaz real. Coeficienții a şi b nu

BOJAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

depind numai de natura gazului, ci şi de presiunea şi temperatura acestuia. De exemplu, pentru dioxid de carbon la 40 °C, valorile constantelor *a* şi *b* scad cu 50 % când presiunea creşte de la 1 atmosferă la 100 atmosfere.

Determinarea experimentală a corecţiilor *a* şi *b* se poate face prin măsurarea coeficientului de variaţie a presiunii cu temperatura, β, care împreună cu coeficientul de dilatare α şi coeficientul de compresibilitate κ determină starea gazului respectiv. Din ecuaţia Van der Waals, prin derivare, obţinem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b}, \tag{8.13}$$

ceea ce ne permite să calculăm valoarea lui *b*:

$$b = \frac{V}{\nu} - \frac{R}{\beta p}. \tag{8.14}$$

Coeficientul *a* se calculează din relaţia:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R T}{V - \nu b} = p + \frac{\nu^2 a}{V^2},$$

care conduce la expresia:

$$a = \frac{V^2}{\nu^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = \frac{V^2}{\nu^2} p(\beta T - 1). \tag{8.15}$$

Aşadar, trasând izocorele *p=p(T)* pentru gazul respectiv, putem evalua pe β şi apoi corecţiile *a* şi *b*.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 9

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

STAREA LICHIDĂ

9.1. PROPRIETĂȚI CARACTERISTICE ALE LICHIDELOR

Proprietățile lichidelor sunt intermediare între proprietățile gazelor şi cele ale solidelor, existând o serie de caracteristici comune atât între gaze şi lichide, cât şi între solide şi lichide.

Lipsa de rigiditate şi fluiditatea constituie **proprietățile comune ale lichidelor şi gazelor;** datorită lipsei de rigiditate, lichidele şi gazele **nu au formă proprie**, ci **iau forma vasului**, iar datorită fluidității, **lichidele şi gazele curg.**

Dintre **proprietățile comune ale lichidelor şi solidelor**, menționăm în primul rând **coeziunea** puternică **dintre particulele constituente**, ce permite atât lichidelor cât şi solidelor să-şi mențină un **volum determinat şi o suprafață liberă**, spre deosebire de gaze, care ocupă întreg spațiul ce li se pune la dispoziție. Ca o consecință a interacțiunilor puternice între particulele constituente, lichidele şi solidele au o **compresibilitate redusă**: coeficientul de compresibilitate variază între 2×10^{-6} şi 2×10^{-4} atm^{-1} la lichide, în timp ce la solide este de ordinul a 10^{-6} atm^{-1}. Compresibilitatea mică a mediilor considerate se datorează forțelor intermoleculare de repulsie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mari ce apar odată cu micşorarea distanţelor intermoleculare, în general mici în aceste medii.

Densităţile lichidelor şi solidelor sunt comparabile între ele şi depăşesc cu 2-3 oedine de mărime pe acelea ale gazelor.

Lichidele nu prezintă elasticitate a formei (nu posedă modul de forfecare), deşi au un volum definit, ca şi solidele.

Lichidele obişnuite sunt **izotrope;** fac excepţie **cristalele lichide,** care sunt **anizotrope** în raport cu unele proprietăţi fizice, ceea ce se poate explica prin existenţa în diferite microdomenii ale cristalului lichid, a unor grupuri de molecule cu o anumită orientare spaţială.

În lichide se observă o **ordine locală, sau ordine de rază scurtă,** limitată la moleculele imediat vecine unei molecule date, spre deosebire de solide, în care se observă ordine la distanţă sau ordine de rază lungă. Aceşte tipuri de ordine sunt puse în evidenţă cu ajutorul **difracţiei radiaţiilor X.**

Clasificarea lichidelor

Clasificarea lichidelor se face în funcţie de **forţele de interacţiune între particulele componente.** Există două clase principale: **lichide neasociate (simple)** şi **lichide asociate (complexe). Moleculele lichidelor simple nu prezintă momente electrice dipolare, iar permitivitatea lor electrică (ε_r) este mică şi independentă de temperatură. În lichidele asociate se formează complexe de molecule constând dintr-un număr considerabil de molecule cu momente dipolare diferite de zero şi cu ε_r depinzând de temperatură.**

POLITEHNICA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din **categoria lichidelor neasociate** fac parte:

-lichide formate din molecule aproximativ sferice, între care se manifestă forțe de interacțiune de tip Van der Waals (de exemplu Ne, Ar, Kr, CH_4, C_6H_{14} etc.);

-lichide cu molecule biatomice, de tipul H_2, N_2, O_2, în care se exercită forțe de interacțiune de tip Van der Waals şi care pot avea momente electrice de cvadrupol;

-metale pure în stare lichidă (Hg) şi metale topite, cu forțe de interacțiune de tip coulombian între particulele componente, precum şi lichide ionice (de exemplu NaCl în stare lichidă).

Din **categoria lichidelor asociate** fac parte:

-lichide polare, ale căror molecule au momente dipolare (de exemplu HBr);

-lichide asociate ale căror molecule au punți de hidrogen (apa);

-lichide formate din grupări mari de molecule, ale căror proprietăți sunt determinate de mişcarea internă a moleculelor (lichide organice, biologice etc.).

Valorile permitivității dielectrice la lichide variază între 2, pentru hidrocarburi nepolare şi 81 pentru apă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

♦9.2. MIŞCAREA TERMICĂ A MOLECULELOR ÎN LICHIDE. MODELUL FRENKEL

Pentru a explica proprietăţile macroscopice ale lichidelor, pornind de la constituţia lor moleculară s-au construit câteva modele teoretice de lichid. În general, teoria stării lichide s-a dezvoltat în trei direcţii distincte.

Modelul lichidului ca un gaz comprimat se bazează pe asemănarea dintre proprietăţile lichidelor şi cele ale gazelor, în lichide fiind prezente interacţiuni moleculare mai puternice decât în gaze.

Pornind de la modelul de solid cristalin dezordonat, teoria lichidelor a fost dezvoltată prin lucrările lui Zernike, Prins, Debye, Lenke (1927-1933). În prezent există mai multe variante ale acestui **model în care teoria solidului se aplică la starea lichidă**: modelul celular (Eyring, Lenard-Jones şi Devonshire), modelul celular cu clusteri, modelul celular cu goluri, etc.

O a treia direcţie de dezvoltare a teoriei stării lichide este proprie lichidelor, diferită atât de modelul cinetic cât şi de modelul cristalin, dar păstrând unele dintre ipotezele de bază ale primelor modele şi aplicându-se teoria funcţiilor de corelaţie (Hildebrand, 1953).

Cel mai simplu model care încearcă explicarea proprietăţilor lichidelor este **modelul Frenkel** (1925). **Acest model explică mişcarea termică a particulelor în lichide.**

Se ştie că **mişcarea termică** a particulelor **în gaze** este perfect dezordonată (haotică), constând în principal din **mişcări de translaţie**, la care se adaugă mişcarea de rotaţie şi de oscilaţie în moleculele poliatomice. Mişcarea termică a particulelor din **solidele cristaline** constă din mici

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oscilații în jurul unor poziții de echilibru fixe, situate în nodurile rețelei cristaline.

În lichide, particulele oscilează în jurul unor poziții de echilibru care nu sunt fixe, ca în solide, ci numai fixate temporar. Moleculele lichidului execută oscilații termice față de o anumită poziție de echilibru, cu o frecvență medie ν_0, apropiată de frecvența de vibrație a particulelor în solid şi cu amplitudinea determinată de "volumul liber" pe care îl pun la dispoziție particulele vecine. **După ce o particulă efectuează oscilații termice în jurul unei poziții de echilibru un timp $\tau >> \tau_0$, $\tau_0 = 1/\nu_0$** fiind **perioada vibrațiilor termice ale particulei (de ordinul 10^{-12} secunde), ea își schimbă poziția de echilibru în jurul căreia oscilează.**

Timpul mediu ($\bar{\tau}$) calculat pentru un număr foarte mare de molecule este denumit **timp de relaxare sau timp de "viață sedentară" al particulei** şi este cu câteva ordine de mărime mai mare decât τ_0. El este o mărime caracteristică lichidului. Deplasările particulelor de lichid între două poziții de echilibru vecine situate la distanța δ, de ordinul de mărime al distanței medii dintre moleculele vecine, se fac într-un timp apropiat ca ordin de mărime de perioada vibrațiilor termice τ_0.

Cunoscând densitatea lichidului la o anumită temperatură, ρ, putem estima ordinul de mărime pentru **distanța medie între moleculele adiacente** prin relația:

$$\bar{\delta} = \left(\frac{V}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{\mu}{\rho N_A}\right)^{1/3}, \qquad (9.1)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde μ este masa molară, iar N_A-numărul lui Avogadro. Pentru apă obținem astfel $\overline{\delta} \approx 3\times10^{-8}$ cm.

Mişcarea particulelor în lichide este compusă din oscilaţii (vibraţii) termice în jurul unor centre instantanee de echilibru şi din translaţii ale acestor centre.

Translaţiile particulelor între diferite poziţii momentane nu au o natură continuă, ci se efectuează sub formă de **salturi activate atunci când energia particulei depăşeşte o anumită valoare (barieră de potenţial).** Energia de activare (E) pentru un astfel de salt rezultă din interacţiunile între particula respectivă şi moleculele vecine şi este egală cu lucrul mecanic ce trebuie cheltuit pentru a duce particula din poziţia de echilibru iniţială într-o poziţie vecină. **Energia de activare trebuie să fie de ordinul de mărime al căldurii latente de evaporare (per particulă).**

Timpul de relaxare sau timpul de "viaţă sedentară" al particulei într-o poziţie de echilibru temporară se micşorează odată cu creşterea temperaturii după o lege exponenţială de forma $\overline{\tau} \propto \exp(-E/kT)$, unde k este constanta lui Boltzmann.

În general, observaţiile asupra lichidelor se fac într-un timp macroscopic de observare, t, mult mai mare decât $\overline{\tau}$, aşa încât în timpul t are loc un număr foarte mare de translaţii ale moleculelor şi lichidul este perceput ca un fluid. Dacă lichidul ar fi observat un timp foarte scurt (de ordinul lui $\overline{\tau}$), atunci acesta ar fi perceput ca un solid. Astfel, dacă se măsoară compresibilitatea adiabatică, κ_S, a unui lichid cu ajutorul ultrasunetelor, când durata impulsului ultrasonic este de circa 10^{-7} secunde, κ_S are aceeaşi valoare la lichid ca şi la solidul respectiv, în timp ce pentru

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

perioade mai mari, κ_S este acelaşi cu cel măsurat la lichid prin metode fizice directe (piezometrice, de exemplu).

♦9.3. PRINCIPIUL CONTINUITĂŢII STĂRILOR DE LICHID ŞI GAZ. ECUAŢII DE STARE

Modelul cinetico-molecular al lichidelor pleacă de la teoria cinetico-moleculară a gazelor reale comprimate şi are la bază principiul continuităţii dintre starea de gaz şi cea de lichid, enunţat de Andrews (1876).

Studiind izotermele unor gaze reale, Andrews a afirmat posibilitatea trecerii continue de la starea de gaz la cea de lichid, limita de separaţie dintre două stări fiind arbitrară; ambele stări pot fi cuprinse sub denumirea unitară de **"stare fluidă"**.

Conform teoriei Van der Waals, aceleaşi molecule care formează substanţa în stare de gaz se găsesc şi în starea lichidă. **Continuitatea dintre cele două stări are la bază identitatea moleculelor constituente, afirmaţie valabilă pentru lichidele simple (moleculare şi metalice).**

Pentru tratarea lichidelor simple ca nişte gaze comprimate, vom considera valabile ipotezele din teoria cinetică a gazelor reale, pe baza cărora s-a dedus ecuaţia de stare a gazelor reale (cap. 8).

Moleculele de lichid asimilate cu sfere rigide, nedeformabile (indiferent dacă sunt mono- sau poliatomice), au diametre diferite, pentru a se putea marca diferenţa dintre substanţele individuale.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se face abstracție de mișcarea de vibrație a moleculelor și atomilor și de rotația lor, mișcarea moleculelor reducându-se astfel la translație, ca și în gaze.

În virtutea principiului continuității dintre gaze și lichide, vom aplica ecuația Van der Waals la starea fluidă în totalitatea sa:

$$\left(p+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT\,. \qquad (9.2)$$

Termenul $\nu^2 a/V^2$, datorat interacțiunilor între particulele componente, are valori mari în lichide, volumul molar V/ν al acestora fiind mai mic decât la gaze.

Dacă se reprezintă (în coordonate V, p) datele experimentale obținute pentru transformări izoterme la lichide și se compară cu rezultatele obținute prin calcul din ecuația (9.2), se constată că există abateri destul de mari ale curbelor teoretice față de cele trasate experimental, în cazul în care se păstrează aceleași valori ale constantelor a și b atât la starea lichidă, cât și la gaz.

În realitate, constantele a și b depind puternic de volumul molar (V/ν). Datorită diferenței mari între volumele ocupate de aceeași cantitate de substanță în stare de gaz și în stare solidă ($V_{gaz}>>V_{lichid}$), constantele de corecție a și b vor fi și ele diferite în cele două stări. O concordanță bună a teoriei cu rezultatele experimentale se obține utilizând la lichide pentru corecțiile a și b valorile $a/2$ și respectiv $b/4$. De asemenea, la lichide trebuie să se țină seama și de faptul că mărimile a și b depind de temperatură în acest caz.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.4. CARACTERISTICI VOLUMETRICE ALE LICHIDELOR

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

La lichide se observă unele particularităţi de comportare în ceea ce priveşte compresibilitatea, dilatarea termică, variaţia presiunii cu temperatura în transformări izocore, diferite de corespondentul la gaze sau solide.

Coeficientul de dilatare volumică (α), coeficientul de compresibilitate izotermă (κ_T) şi coeficientul termic al presiunii (β) sunt definiţi, respectiv, prin relaţiile:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \text{ şi } \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (9.3)$$

Variabilele termodinamice V, p,T nu sunt independente, fiind legate între ele printr-o ecuaţie de stare, iar între derivatele lor parţiale există relaţia:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1, \qquad (9.4)$$

care ne permite să stabilim o relaţie între coeficienţii definiţi în (9.3):

$$\beta = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T} \text{ sau } \alpha = \beta \cdot \kappa_T \cdot p. \qquad (9.5)$$

Coeficientul de dilatare are valori mult mai mici la lichide decât la gaze (pentru apă avem α=1,5×10^{-4} K^{-1} la temperatura camerei, iar pentru un gaz ideal, α=1/T=3,66×10^{-3} K^{-1}, la temperatura T=273 K).

Coeficientul α se micşorează cu creşterea presiunii, care împiedică dilatarea şi creşte cu creşterea temperaturii, dar mai puţin decât la gaze.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lichidele nu au formă proprie şi de aceea, în determinările experimentale trebuie avută în vedere şi dilatarea vasului ce conţine lichidul respectiv. Variaţia absolută a volumului lichidului se exprimă ca o sumă dintre variaţia de volum: determinată experimental (variaţia aparentă) şi dilatarea vasului:

$$\Delta V_{abs} = \Delta V_{ap} + \Delta V_{vas} . \qquad (9.6)$$

Dacă se asociază fiecărei variaţii de volum un coeficient de dilatare:

$$\Delta V_{abs} = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta T, \quad \Delta V_{ap} = \alpha_{ap} \cdot V_0 \cdot \Delta T \text{ şi } \Delta V_{vas} = \gamma_{vas} \cdot V_0 \cdot \Delta T , \qquad (9.7)$$

se obţine

$$\alpha = \alpha_{ap} + \gamma_{vas} , \qquad (9.8)$$

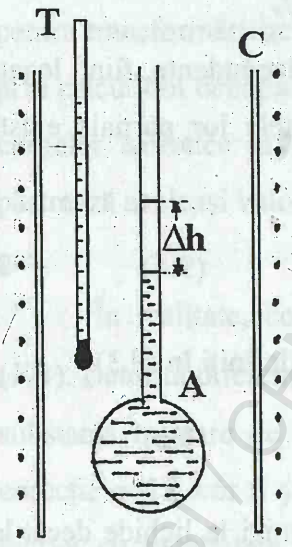


Fig. 9.1

α_{ap} fiind valoarea determinată experimental, de exemplu cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui prezentat în fig. 9.1, numit **dilatometru.**

Lichidul de studiat este conţinut într-un vas A ce se termină printr-un tub capilar calibrat şi se află la temperatura t_0 la nivelul iniţial h_0. Acest vas este introdus într-un încălzitor electric C, ce conţine şi un termometru T. Dacă temperatura lichidului creşte cu $\Delta t = t - t_0$, acesta urcă în tub cu $\Delta h = h - h_0$, cunoscut. Coeficientul de dilatare aparentă este

$$\alpha_{ap} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{S \cdot \Delta h}{\Delta t} , \qquad (9.9)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

volumul inițial al lichidului, $V_0=M/\rho_0$, putându-se determina din masa şi densitatea sa. Se determină apoi α_{abs} (coeficientul de dilatare absolut) din relația (9.8), γ_{vas} fiind cunoscut ca o constantă a aparatului sau determinat din experiențe suplimentare cu un lichid al cărui coeficient de dilatare este cunoscut.

Determinarea coeficientului termic al presiunii (în cazul unei transformări izocore) se poate face cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui reprezentat în fig. 9.2. Vasul A, ce conține lichidul de studiat şi se termină prin tubul B, este introdus într-un cuptor C. Tubul B este legat la un balon ce conține gaz sub presiune (azot sau argon, pentru a nu reacționa chimic cu lichidul), presiune ce poate fi măsurată cu manometrul M.

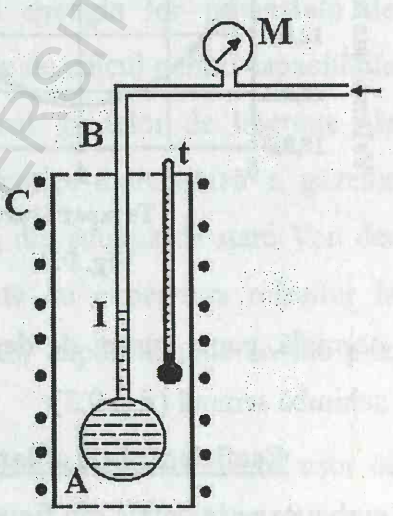


Fig. 9.2

Prin încălzire, nivelul lichidului în tubul B ar trebui să urce, datorită dilatării termice. Se compensează efectul dilatării lichidului, prin creşterea presiunii gazului deasupra coloanei de lichid, până când nivelul rămâne neschimbat (la indicele I). Se măsoară cu ajutorul manometrului variația Δp a presiunii care menține neschimbat nivelul lichidului în tub, pentru o creştere ΔT a temperaturii şi se calculează β din relația (9.3). Se fac corecții pentru dilatarea vasului.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Caracteristicile volumetrice anomale ale apei

La majoritatea corpurilor volumul creşte prin încălzire, iar densitatea se micşorează la creşterea temperaturii. Apa, iodura de argint, soluția NaCl în apă şi alte lichide prezintă însă o <u>variație anomală a volumului cu temperatura</u>, în anumite domenii de temperatură.

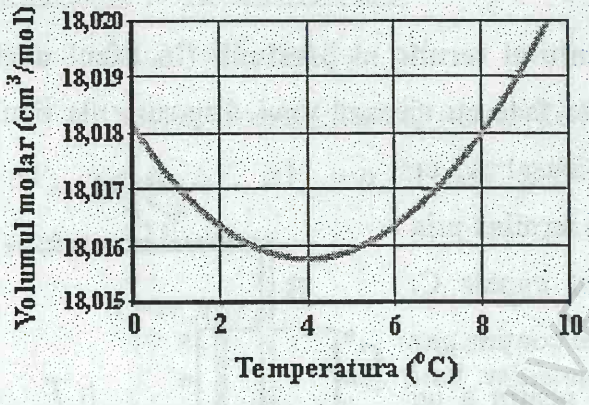


Fig. 9.3

De exemplu, la trecerea prin punctul T_0=4 °C şi presiune atmosferică normală, panta curbei de dependență a volumului apei de temperatură îşi schimbă semnul (fig. 9.3).

<u>**Coeficientul de dilatare în condiții izobare**</u>, determinat din panta curbei experimentale din figura 9.3, satisface condițiile:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0 \quad \text{pentru } T>4\ ^\circ C \\ &\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0 \quad \text{pentru } 0<T<4\ ^\circ C\,. \\ &\alpha = 0 \qquad\quad \text{pentru } T=4\ ^\circ C \end{aligned} \tag{9.10}$$

Din punct de vedere al constituției moleculare, această anomalie se explică prin aceea că **moleculele de apă se asociază parțial**, adică constituie grupuri de mai multe molecule asociate prin punți de hidrogen; volumul specific al moleculelor asociate, H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ etc. este

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diferit, iar raportul concentrațiilor acestor grupuri de molecule variază cu temperatura.

♦9.5. CAPACITATEA CALORICĂ A LICHIDELOR

În cazul lichidelor, **energia internă conține atât energia cinetică de agitație termică a particulelor, cât şi energia lor potențială de interacțiune,** ceea ce face ca **formulele** simple de calcul pentru capacitățile calorice, $C_V=(i/2)R$ şi $C_p=(i+2/2)R$ (i-numărul gradelor de libertate ale moleculei), ce pot fi obținute în **teoria cinetico-moleculară** a gazelor ideale, **să nu mai fie valabile.** De asemenea, din ecuația de stare Van der Waals nu se pot trage concluzii concordante cu experiența referitor la capacitatea calorică a lichidelor. Determinările experimentale se fac prin metode calorimetrice.

Utilizând relații termodinamice generale, se demonstrează uşor că **pentru fazele condensate (lichid şi solid), diferența (C_p-C_V) depinde de coeficientul de dilatare α, de coeficientul de compresibilitate, κ_T, de volumul V şi de temperatură** după o relație de forma:

$$C_p - C_V = \frac{1}{\nu} \cdot T \cdot \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \neq R. \qquad (9.11)$$

Pentru lichide această diferență este în general mică (la apă, avem C_p=75748,5 J/kmol·K, C_V=75706,6 J/kmol·K şi C_p-C_V=41,9 J/kmol·K în cazul temperaturilor apropiate de 0 °C, iar pentru mercur la 630 °C, avem C_p=28123 J/kmol·K, C_V=22138 J/kmol·K, C_p-C_V=5985 J/kmol·K).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea, capacitatea calorică a lichidelor prezintă o uşoară dependenţă de presiune şi de temperatura la care se desfăşoară experimentele.

9.6. PRESIUNEA INTERNĂ ÎN LICHIDE

În lichide se manifestă forte puternice de coeziune între particulele constituente, ceea ce explică menţinerea volumului propriu şi existenţa unei presiuni interne, care determină forţe dirijate de la suprafaţă spre interiorul lichidului.

Forţele de interacţiune între particule sunt de acelaşi tip cu cele din gazele reale (cap. 8).

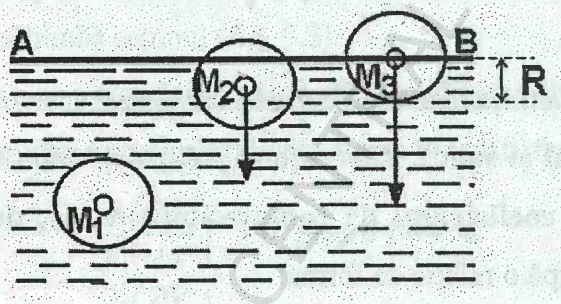


Fig. 9.4

Să considerăm o porţiune din suprafaţa liberă a unui lichid, reprezentată în fig. 9.4 prin dreapta AB. Forţele de atracţie exercitate de o moleculă asupra celor vecine acţionează până la distanţe egale cu câteva diametre moleculare şi au simetrie sferică. Vom numi **sferă de atracţie moleculară** sfera în centrul căreia se găseşte molecula considerată, de **rază egală cu distanţa (R) până la care se exercită forţa de atracţie a moleculei considerate; în exteriorul sferei de atracţie moleculară se poate neglija atracţia exercitată de o moleculă asupra**

celorlalte. În cazul unei molecule M_1 din interiorul lichidului, în sfera ei de atracție moleculară se găsesc molecule de lichid distribuite uniform şi simetric; acțiunile lor asupra moleculei M_1 îşi fac reciproc echilibru şi molecula se poate mişca în lichid la fel ca într-un gaz ideal.

Numim **presiune termică (p_t) presiunea datorată mişcării de agitație termică a moleculelor din interiorul lichidului.**

Presupunând că moleculele de lichid nu se pot mişca decât într-un volum liber egal cu $(V_\mu - b)$, unde b reprezintă **covolumul, presiunea termică poate fi evaluată** aplicând ecuația Van der Waals:

$$p_t \cdot (V - \nu b) = \nu RT \text{ sau } p_t = \frac{\nu RT}{V - \nu b}. \qquad (9.12)$$

Moleculele M_2 şi M_3 din stratul superficial (de grosime R) suferă o atracție mai mare din partea moleculelor de lichid decât din partea moleculelor de gaz, datorită diferenței de densitate între lichid şi gaz. Ca urmare, atracția exercitată de moleculele din calota sferică inferioară este necompensată în totalitate de acțiunea celor de gaz din calota sferică superioară şi moleculele M_2, M_3 sunt supuse unor forțe rezultante perpendiculare pe suprafața lichidului şi orientate spre interiorul acestuia.

Rezultanta forțelor de coeziune moleculară exercitate asupra moleculelor cuprinse într-o suprafață unitate din stratul superficial al unui lichid reprezintă presiunea internă (p_i).

Stratul superficial are grosimea de ordinul de mărime al razei sferei de atracție moleculară şi poate fi o suprafață plană sau curbă (de exemplu în cazul picăturilor sau în tuburile capilare).

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

Notând cu **p presiunea externă exercitată de gazul de deasupra lichidului**, în condiții de echilibru se poate scrie:

$$p_t = p + p_i . \qquad (9.13)$$

În general, forțele de interacțiune între molecule depind de valorile distanțelor intermoleculare şi deci se modifică atunci când variază volumul fluidului.

Ca şi la gazele reale, presiunea internă depinde la lichide de variația energiei interne cu volumul.

Există mai multe **metode de evaluare a presiunii interne la lichide**. De exemplu, **se poate utiliza ecuația Van der Waals pentru calcularea presiunii interne,** exprimate prin termenul $v^2 a/V^2 = p_i$.

Un alt mod de a calcula valoarea lui p_i are la bază presupunerea că, pentru a părăsi lichidul **în cursul procesului de vaporizare,** moleculele de lichid trebuie să efectueze un lucru mecanic împotriva presiunii interne (pentru învingerea coeziunii) şi acesta poate fi exprimat prin **căldura latentă de vaporizare**. Pentru 1 mol de lichid cu volumul molar V_μ, se poate scrie $p_i \cdot V_\mu = \lambda$, unde λ reprezintă **căldura latentă molară de vaporizare**, deci presiunea internă poate fi determinată utilizând relația $p_i = \lambda / V_\mu$.

Presiunea internă a lichidelor poate fi evaluată şi prin relația $p_i = \pi \cdot \sigma / d$, dată de **N. Bărbulescu** în 1936, în care σ reprezintă **coeficientul de tensiune superficială al lichidului,** iar ***d*-diametrul molecular.**

Valorile lui p_i pentru lichide moleculare, obținute prin diferite metode experimentale, sunt comparabile între ele; dăm ca exemplu în

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tabelul 9.1 o serie de valori determinate în condiții normale de temperatură şi presiune exterioare.

TABELUL 9.1. Presiunea internă pentru T=0 °C, p=1 atm.

Lichidul	p_i (atm)
Br_2	4937
Hg	39190
C_6H_6	3420
C_2H_5Cl	3298
$(C_2H_5)_2O$	2889

9.7. FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Se constată experimental că picăturile mici de lichid au o formă aproape sferică, comportându-se ca şi cum ar fi înconjurate de o membrană elastică care are tendința de a se contracta spontan. În sistemele formate dintr-un număr foarte mare de picături cu dimensiuni mici (sisteme disperse, ceață, emulsii, aerosoli), ca şi în sistemele bidimensionale (pelicule de lichid), efectele de suprafață devin comparabile ca ordin de mărime cu cele de volum.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

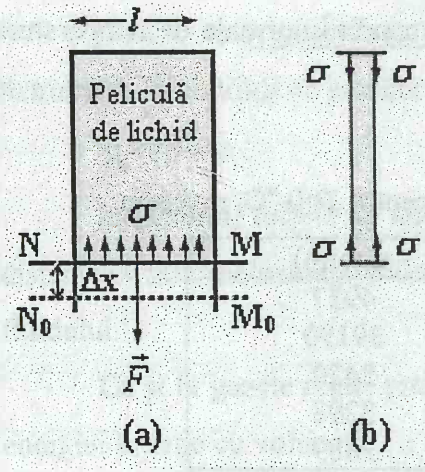


Fig. 9.5

Dacă se introduce într-un lichid (apă cu săpun, de exemplu) un cadru rigid de sârmă care are o latură MN mobilă (fig. 9.5, a), la scoaterea din lichid se formează pe cadru o peliculă de lichid. Atunci când se scoate complet cadrul de sârmă din vasul cu lichid, pelicula se desprinde de suprafața lichidului din vas şi latura MN se deplasează pe o distanță Δx, datorită contracției peliculei. Spunem că asupra laturii mobile a cadrului acționează forțe de tensiune superficială.

Pelicula formată pe cadru are două fețe (fig. 9.5, b), de aceea lucrul mecanic necesar pentru a modifica aria suprafeței acesteia cu $\Delta s = 2 \cdot l \cdot \Delta x$ este

$$\delta L = \sigma \cdot \Delta s = \sigma \cdot 2l\Delta x = F \cdot \Delta x, \qquad (9.14)$$

unde factorul de proporționalitate

$$\sigma = \frac{\delta L}{\Delta s} = \frac{F}{2l} \qquad (9.15)$$

se numeşte **coeficient de tensiune superficială**. Acesta **este egal cu lucrul mecanic consumat pentru mărirea ariei suprafeței cu o unitate**, sau cu **forța de tensiune superficială exercitată pe unitatea de lungime a conturului peliculei**. Unitatea de măsură pentru σ în SI este $J/m^2 = N/m$.

Forțele de tensiune superficială sunt tangente la suprafața liberă a lichidului (în planul peliculei, în fig. 9.5, a) şi sunt uniform distribuite pe întreg conturul, **perpendicular** pe el şi **tinzând să micşoreze suprafața**

EQUUS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

liberă. Moleculele din interiorul lichidului sunt supuse forțelor de coeziune. Energia lor se compune din energia de agitație termică și din energia potențială datorată forțelor de interacțiune între particulele componente, numită **energie de coeziune**.

Energia moleculelor din stratul superficial este mai mare decât a celor din interiorul lichidului; pentru ca o moleculă din interiorul lichidului să intre în stratul superficial, trebuie să efectueze un lucru mecanic împotriva presiunii interne exercitate de moleculele aflate în stratul superficial. **Surplusul de energie a moleculelor de la suprafața lichidului față de cele din interior formează energia de suprafață a lichidului.**

Conform relației (9.15) (relația de definiție a lui σ), mărind aria suprafeței unui lichid cu o unitate, se efectuează un lucru mecanic egal în valoare cu σ, iar energia lichidului crește cu energia suprafeței de 1 m^2, mărime pe care o notăm cu A și o numim **constanta energiei de suprafață. Energia totală de suprafață a lichidului este proporțională cu aria suprafeței libere a acestuia, constanta de proporționalitate fiind mărimea $A=\sigma$, ce depinde de natura lichidului și de presiunea sa internă.**

Energia ΔE pe care trebuie să o furnizăm unui lichid pentru a aduce molecule din interiorul lichidului în stratul superficial, mărind astfel cu Δs aria suprafeței sale, este

$$\Delta E = A \cdot \Delta s = \sigma \cdot \Delta s . \qquad (9.16)$$

Întrucât starea cea mai stabilă a unui sistem termodinamic corespunde unui minim al energiei sale interne, **volumul lichidului va adopta acea formă pentru care energia de suprafață este minimă,** adică

suprafața cu cea mai mică arie compatibilă cu volumul respectiv (forma sferică, pentru picăturile de lichid).

În tabelul 9.2. sunt prezentate exemple privind valorile coeficientului de tensiune superficială în cazul unor lichide moleculare (la temperatura camerei), precum şi pentru metale şi săruri ionice în stare topită (la temperaturi apropiate de punctul de solidificare al substanței respective).

TABELUL 9.2. Coeficientul de tensiune superficială (în 10^{-3} N/m) al unor lichide

Lichide moleculare			Lichide ionice			Metale lichide		
Lichidul	σ	T (°C)	Lichidul	σ	T (°C)	Lichidul	σ	T (°C)
Apă	72,8	20	NaCl	111,53	802	Cupru	1280	1120
Benzen	28,88	20	KCl	98,88	770	Argint	920	970
Toluen	28,4	20	CsCl	92,46	646	Aur	1127	1070
Nitroben-zen	41,8	20	NaBr	99,55	750	Mercur	465	20
Acetonă	23,32	20	RbBr	100,73	685	Galiu	725	30
Alcool etilic	23,32	20	KI	79,37	681	Indiu	340	160
Alcool metilic	22,60	20	CsI	74,86	626	Wolfram	2310	3300

Coeficientul de tensiune superficială scade cu temperatura, anulându-se practic la temperatura critică. Presiunea externă ce se exercită asupra unui lichid influențează tensiunea superficială în acelaşi sens în care acționează şi presiunea internă. Întrucât presiunea internă în lichide are valori foarte mari, numai presiunile externe mari vor exercita o influență semnificativă asupra valorii lui σ.

Tratarea teoretică a sistemelor termodinamice formate din lichide şi gaze (mai ales atunci când lichidele sunt fin dispersate, ca în emulsii sau

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ceață) prezintă anumite particularități, datorate tensiunii superficiale a suprafețelor separatoare.

În general, un sistem termodinamic poate fi alcătuit din mai multe faze (regiuni ale sistemului caracterizate prin aceiași parametri termodinamici), fiecare fază fiind conținută într-un anumit domeniu. Suprafețele de separație între diferitele faze trebuie să fie bine precizate. Ca exemplu, ne putem imagina sistemul termodinamic format dintr-un lichid și din vaporii săi, într-un vas închis. Lichidul, incluzând toate picăturile din vas și de pe pereții vasului, constituie o fază, iar vaporii săi constituie cea de a doua fază a sistemului. Regiunea de separație ce desparte două faze volumice se numește **fază de interfață, fază de suprafață sau pătură superficială**. În exemplul dat, suprafețele de separație pot fi plane sau curbe.

În faza de suprafață sunt cuprinse toate moleculele aflate sub suprafața aparentă a fazei lichide până la o adâncime egală cu raza sferei de acțiune moleculară. Indiferent de starea de agregare a substanțelor, la contactul a două faze de volum apare o fază de interfață care, în cazul sistemelor disperse (cum ar fi picăturile de lichid sau pulberile fin dispersate), este constituită din suprafețele tuturor particulelor componente.

În cazul unui sistem termodinamic format din două faze de volum aflate în contact, **mărimile termodinamice ce caracterizează sistemul vor cuprinde termeni care reprezintă contribuția fazelor de volum (energia internă, entropia, etc) și termeni care se referă la contribuția fazei de interfață (energia internă a suprafeței, entropia suprafeței, etc.).**

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.8. PRESIUNEA INTERNĂ SUB O SUPRAFAȚĂ DE LICHID CURBĂ

Dacă suprafața liberă a lichidului este curbă, atunci pentru realizarea echilibrului mecanic al sistemului este necesar să ținem cont şi de forțele de tensiune superficială.

Să considerăm mai întâi o porțiune de formă sferică a suprafeței de separație între două faze volumice, caracterizate prin presiunile p' şi p'' (fig. 9.6, a). Presupunem că se poate neglija efectul gravității. Forțele de tensiune superficială acționează pe întreg conturul bazei suprafeței de lichid, aflat în planul (AA') (în cazul tuburilor capilare acest contur reprezintă intersecția suprafeței lichidului cu pereții tubului).

Fie δA aria unui element de suprafață şi $\delta A'$ aria proiecția lui în planul (AA') (fig. 9.6, b). Forța ce se exercită normal pe elementul de suprafață δA este $\delta F = (p'' - p') \cdot \delta A$, iar componenta acesteia în lungul axei

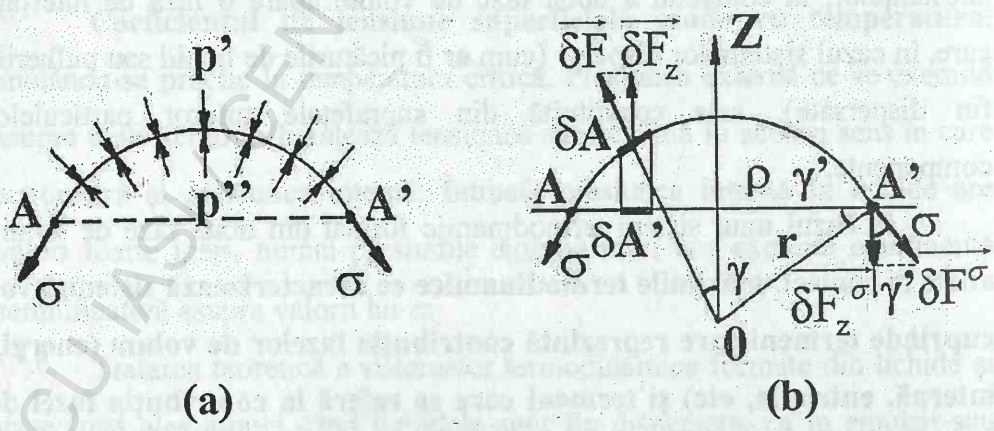


Fig. 9.6

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

OZ este

$$\delta F_z = (p''-p')\cdot\delta A\cdot\cos\gamma = (p''-p')\cdot\delta A'. \qquad (9.17)$$

Suma tuturor componentelor forţelor ce acţionează în direcţia OZ este $(p''-p')\cdot A' = (p''-p')\cdot\pi\rho^2$, unde A' este aria cercului de rază ρ din planul (AA').

În acelaşi timp, tensiunea superficială exercită o forţă $\delta F^{\sigma}=\sigma\cdot\delta l$ pe fiecare element de contur δl al circumferinţei bazei. Proiecţia acestei forţe în lungul axei OZ este $(\delta F^{\sigma})_z=-(\sigma\cdot\cos\gamma'\cdot\delta l)$, iar suma tuturor acestor proiecţii este:

$$-\sigma\cdot\cos\gamma'\int_0^{2\pi\rho}\delta l = -\sigma\cdot\frac{\rho}{r}\cdot 2\pi\rho = -\frac{2\sigma}{r}\cdot\pi\rho^2. \qquad (9.18)$$

Întrucât există o simetrie a sistemului faţă de axa OZ, toate forţele normale la această axă se vor compensa şi rezultanta lor va fi nulă. Pentru a se realiza echilibrul mecanic, este necesar de asemenea ca rezultanta forţelor ce acţionează în lungul axei OZ să se anuleze:

$$(p''-p')\cdot\pi\rho^2 - \frac{2\sigma}{r}\cdot\pi\rho^2 = 0,$$

conducând la relaţia:

$$p''-p' = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (9.19)$$

Aşadar, datorită existenţei tensiunii superficiale, pentru menţinerea echilibrului mecanic între două fluide având presiuni diferite p'' şi p', **suprafaţa de separaţie trebuie să ia formă sferică**, cu raza de curbură r. Faza dinspre partea concavă a suprafeţei exercită o presiune p'' care este

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai mare decât presiunea p' ce se exercită dinspre partea convexă (mărimile σ şi r fiind pozitive).

În cazul unei suprafeţe plane ($r=\infty$) rezultă $p''=p'$. Prin urmare, o suprafaţă de separaţie plană poate exista numai dacă presiunile fluidelor pe cele două feţe ale planului separator sunt egale.

Dacă se consideră o suprafaţă sub forma unui dreptunghi curbiliniu oarecare în locul celei sferice, condiţia de echilibru mecanic în fiecare punct al suprafeţei este dată de **formula lui Laplace:**

$$p''-p'=p-p_i=\sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad (9.20)$$

unde r_1 şi r_2 sunt cele două raze de curbură principale ale suprafeţei în punctul considerat.

Generalizând, putem afirma că **presiunile a două sisteme separate de o suprafaţă curbă nu sunt egale, diferenţa lor fiind determinată de coeficientul de tensiune superficială σ şi de raza medie de curbură a suprafeţei.** Formula Laplace exprimă diferenţa presiunilor în cele două faze de volum.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.9. FENOMENE CAPILARE. ASCENSIUNEA ŞI DEPRESIUNEA CAPILARĂ

Tensiunea superficială a lichidelor determină anumite fenomene specifice, numite fenomene capilare, în recipientele de dimensiuni mici (de obicei cu diametre mai mici decât 1 mm).

Din punct de vedere al aderenței lichidelor la suprafețele solide, există două tipuri de suprafețe solide: liofile şi liofobe. Dacă un lichid udă suprafața unui solid, spunem că aceasta este liofilă în raport cu lichidul respectiv (în cazul apei-hidrofilă), iar dacă suprafața solidului nu este udată de lichid, ea este liofobă (hidrofobă).

La introducerea unui tub capilar perpendicular pe suprafața plană a lichidului dintr-un vas mare, se poate observa fie o **ascensiune capilară** a lichidului în cazul suprafețelor liofile (sticlă-apă, de exemplu), fie o **depresiune capilară** în cazul lichidelor ce nu udă solidul (sistemul sticlă-mercur), aşa ca în fig. 9.7.

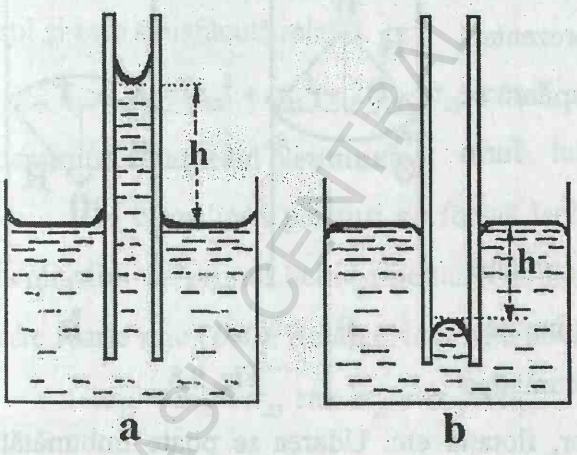


Fig. 9.7

În cazul ascensiunii în capilarul de rază r a unui lichid ce udă perfect tubul, se poate scrie condiția de echilibru între presiunea hidrostatică exercitată de coloana de lichid de înălțime h şi presiunea Laplace:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho g h = \frac{2\sigma}{r},$$

de unde rezultă:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \qquad (9.21).$$

Dacă lichidul **udă tubul dar nu-l udă perfect, unghiul de racord al suprafeței lichidului la peretele solid** este $\theta \neq 0$ (aşa ca în fig. 9.8, a). În acest caz, raza meniscului de lichid este $R = r/\cos\theta$, diferită de raza r a tubului capilar şi ascensiunea lichidului în tub se determină cu **relația lui Jurin**:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r}. \qquad (9.22)$$

În cazul lichidelor ce nu udă tubul capilar, unghiul de racord este obtuz, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (situație reprezentată în fig. 9.8, b) şi depresiunea capilară se exprimă tot prin formula lui Jurin (9.22), cu $\cos\theta < 0$.

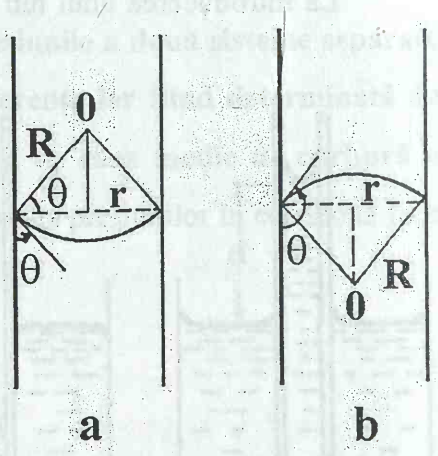


Fig. 9.8

Fenomenul de udare a solidelor prezintă foarte mare importanță în unele procese cum ar fi: curățarea suprafețelor, spălarea țesăturilor, flotația etc. Udarea se poate îmbunătăți dacă în lichid se adaugă substanțe care îi micşorează tensiunea superficială şi unghiul de racord θ; acestea se numesc **substanțe tensioactive** (de exemplu săpunul, detergenții, în apă).

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

♦9.10. FENOMENE DE CONTACT LA SUPRAFAȚA DE SEPARAȚIE A TREI MEDII

Să ne imaginăm o picătură de ulei pe suprafața apei, (reprezentată în fig. 9.9, a în secțiunea printr-un plan perpendicular pe suprafața lichidului). Deci avem trei medii diferite în contact, separate între ele prin suprafețe distincte. Notăm cu σ_{12}, σ_{23} şi σ_{13} coeficienții de tensiune superficială corespunzători, respectiv, suprafețelor de separație a câte două dintre cele trei medii în contact. Forțele de tensiune superficială $\overrightarrow{F_{12}}$, $\overrightarrow{F_{23}}$, $\overrightarrow{F_{13}}$ sunt orientate tangențial la suprafețele de separație; se obișnuieşte notarea lor cu $\overrightarrow{\sigma_{12}}$, $\overrightarrow{\sigma_{23}}$, $\overrightarrow{\sigma_{13}}$ atunci când sunt exprimate pentru unitatea de lungime a conturului curbei de separație între cele trei faze.

La echilibru, suma vectorială a acestor forțe trebuie să fie vectorul nul şi este satisfăcută relația:

$$\sigma_{13}^{\,2} = \sigma_{12}^{\,2} + \sigma_{23}^{\,2} + 2\sigma_{12} \cdot \sigma_{23} \cdot \cos\theta, \qquad (9.23)$$

denumită **relația lui Neumann**.

În cazul unei picături de formă lenticulară (turtită) din lichidul (II) nemiscibil cu primul lichid (mediul I în figura 9.9, b), unghiul de racord θ este foarte mic ($\theta \approx 0$). Relația Neumann devine:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \text{ sau } \sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23}, \qquad (9.24)$$

ceea ce arată că **se poate calcula coeficientul σ_{12}** numit **coeficient de tensiune interfacială** la suprafața de separație dintre două faze lichide, **făcând diferența între valorile coeficienților de tensiune superficială**

BCU MSU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(σ_{13} şi σ_{23}) ce caracterizează cele două medii în raport cu un al treilea mediu (de obicei aerul).

În majoritatea cazurilor, însă, lichidele nu sunt perfect nemiscibile, aşa încât, după un timp oarecare, la suprafaţa lor de separaţie se formează soluţii saturate ale unui lichid în celălalt; lichidele nu mai sunt pure şi tensiunea interfacială se modifică.

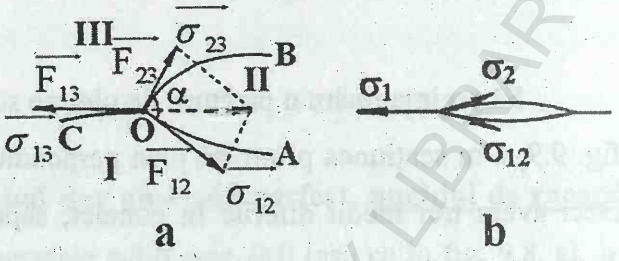


Fig. 9.9

9.11. ASPECTE FENOMENOLOGICE PRIVIND VAPORIZAREA

La orice temperatură, de la suprafaţa unui lichid se desprind o parte din molecule, formând vapori deasupra lichidului, fenomen numit evaporare. Pentru a părăsi lichidul, moleculele ce se evaporă trebuie **să învingă forţele de atracţie ale celorlalte molecule din lichid şi în acelaşi timp, să învingă presiunea exterioară a vaporilor deja formaţi**; deci o astfel de moleculă trebuie să posede o energie cinetică de agitaţie termică suficient de mare. Transformarea unei părţi a lichidului în vapori se face prin intermediul moleculelor mai rapide ce părăsesc lichidul, ceea ce conduce la răcirea acestuia.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Simultan cu trecerea lichidului în faza de vapori are loc şi **trecerea inversă a unor molecule de vapori în lichid, fenomen numit condensare.** Dacă un astfel de proces are loc într-un spaţiu închis, se ajunge la o **stare de echilibru dinamic.** Acest fenomen se poate realiza în mai multe moduri distincte:

-vaporizarea în vid (în spaţiu închis),

-vaporizarea în prezenţa altor gaze în spaţiul de vaporizare,

-evaporarea (vaporizarea ce se produce numai la suprafaţa lichidului) şi

-fierberea, în care vaporizarea are loc în tot cuprinsul lichidului, la temperatura critică de fierbere (T_f).

La această temperatură, corpul se prezintă sub forma unui amestec de două faze (lichid şi vapori) în întreg cuprinsul său. Temperatura de fierbere rămâne constantă până când toată substanţa se transformă în vapori, energia absorbită de lichid de la sursa de căldură servind la învingerea forţelor de coeziune.

Primele trei tipuri de procese de vaporizare pot avea loc la orice temperatură; viteza de vaporizare este cu atât mai mare, cu cât temperatura lichidului este mai mare.

În cazul vaporizării în vid, vaporii nesaturaţi respectă legile gazului ideal; vaporii saturanţi nu se supun însă acestor legi, iar când presiunea lor devine egală cu presiunea exterioară ($p_s=p_{ext}$), lichidul începe să fiarbă.

Dacă mai există şi alte gaze deasupra lichidului, presiunea vaporilor săi saturanţi nu se modifică (în lipsa unor reacţii chimice între substanţele

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

respective), iar presiunea totală se calculează respectând **legea Dalton** pentru un amestec de gaze.

În **cazul vaporizării lichidului la suprafață (evaporare), viteza de evaporare**, exprimată prin **masa vaporilor ce părăsesc lichidul în unitatea de timp (*m/t*)**, este dată de relația:

$$v = A \cdot S \cdot \frac{p_m - p}{H}, \qquad (9.25)$$

în care S este aria suprafeței libere a lichidului, H-presiunea atmosferică, p_m-presiunea maximă a vaporilor saturanți corespunzătoare temperaturii la care se află lichidul, iar p este presiunea vaporilor nesaturanți existenți în atmosferă. **Coeficientul A depinde de natura lichidului**, fiind mai mare în cazul lichidelor mai uşor volatile.

Legile fenomenologice ale fierberii sunt următoarele:

- **Un lichid pur fierbe totdeauna la aceeaşi temperatură, dacă presiunea este aceeaşi.**
- **Temperatura de fierbere se menține constantă dacă presiunea este constantă.**

Căldura latentă de vaporizare a unui lichid cu masa m este $Q_v=\lambda_v \cdot m$, **unde** λ_v reprezintă **căldura latentă specifică de vaporizare.**

Fierberea este o **tranziție de fază de ordinul întâi**, care se supune **ecuației Clapeyron-Clausius**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_v}{T(\tilde{V}_v - \tilde{V}_l)}, \qquad (9.26)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde Λ_v reprezintă căldura latentă molară de transformare (vaporizare), $\tilde{V}_v$ este volumul unui mol de vapori, $\tilde{V}_l$ -volumul unui mol de lichid, iar T este temperatura la care are loc tranziția. Din ultima relație se poate determina expresia

$$dT = T_f \cdot \frac{\tilde{V}_v - \tilde{V}_l}{\Lambda_v} \cdot dp\,, \qquad (9.27)$$

reprezentând **creşterea *dT* a temperaturii de fierbere (T_f) a unui lichid atunci când presiunea exterioară creşte cu *dp*.**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 10

NOȚIUNI DE BAZĂ ÎN STATICA ȘI DINAMICA FLUIDELOR

10.1. CARACTERISTICI ALE FLUIDELOR

Proprietăți generale

Noțiunea de **fluid** se referă la orice corp ale cărui părți se pot deplasa cu ușurință unele față de altele. Fluidele iau forma vasului care le conține și sunt perfect elastice. În această categorie intră corpurile aflate în stare lichidă sau gazoasă. **Lichidele** sunt greu de comprimat și **prezintă o suprafață liberă** la partea superioară. Gazele, pe de altă parte, sunt comparativ mult mai ușor de comprimat, se extind ocupând în totalitate spațiul disponibil al vasului și, în consecință, nu prezintă suprafață liberă.

O caracteristică importantă a unui fluid o reprezintă, așadar, **compresibilitatea** sa. Spre deosebire de **solide**, care **pot răspunde la deformări (tensiuni) de comprimare, întindere și forfecare, fluidele le suportă numai pe primele**. Fiind supuse la comprimare, ele își măresc presiunea, încercând să-și mențină volumul inițial. Această caracteristică este denumită compresibilitate. Lichidele sunt denumite în mod comun **fluide incompresibile**, în timp ce gazele, **fluide compresibile**. Cu toate

BOUVSU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acestea, şi la lichide se manifestă compresibilitatea, atunci când sunt supuse unor presiuni înalte.

De asemenea, un fluid manifestă rezistenţă atunci când două straturi ale sale tind să alunece unul peste altul. Această caracteristică este denumită **viscozitate.**

Fluidele au structură discretă, fiind alcătuite din agregate de molecule aflate în agitaţie termică. Cu toate acestea, ţinând cont că drumul liber mediu al moleculelor este de ordinul câtorva sutimi de micron (chiar pentru aer în condiţii normale de temperatură şi presiune), un fluid poate fi tratat ca un mediu **continuu** şi **izotrop**.

Un fluid incompresibil şi care nu manifestă nici viscozitate poartă numele de fluid ideal sau fluid perfect. Evident, acesta este ipotetic, fluidele reale fiind compresibile şi viscoase, însă **modelul fluidului perfect** este de mare utilitate teoretică.

Densitatea şi volumul specific

Raportul dintre masa (M) şi volumul (V) unei porţiuni de fluid reprezintă **densitatea** sa, notată cu ρ:

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad (10.1)$$

şi se exprimă în kg/m^3. În timp ce la gaze densitatea se modifică uşor, în funcţie de presiune şi temperatură, la lichide ea poate fi considerată în

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

general constantă. Menționăm că densitatea apei la temperatura de 4 °C, la presiunea atmosferică standard de 101325 Pa, este de 10^3 kg/m^3.

Valorile densității pentru aer și apă la presiunea atmosferică normală și diferite temperaturi sunt prezentate comparativ în tabelul 10.1.

TABELUL 10.1. Densitatea (în kg/m^3) apei și aerului la presiunea de 1 atm.

Temperatura (°C)		0	10	15	20	40	60	80	100
ρ (kg/m^3)	Aer	1,293	1,247	1,226	1,205	1,128	1,060	1,000	0,946
	Apă	999,8	999,7	999,1	998,2	992,2	983,2	971,8	958,4

Raportul dintre densitatea fluidului și densitatea apei, ρ_0, este denumit **densitate relativă**, notată cu s:

$$s = \frac{\rho}{\rho_0}. \qquad (10.2)$$

Inversul densității, adică volumul pe unitatea de masă, reprezintă **volumul specific**, notat cu v:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{M}. \qquad (10.3)$$

În fine, greutatea unității de volum al fluidului poartă numele de **greutate specifică** și se notează cu γ:

$$\gamma = \frac{G}{V} = \frac{mg}{V} = \rho g. \qquad (10.4)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Compresibilitatea

Să considerăm un fluid aflat inițial la volumul V şi presiunea p. Dacă presiunea exercitată asupra sa va creşte cu Δp, volumul său va înregistra o reducere cu ΔV. Pentru variații mici ale parametrilor de stare în raport cu valorile inițiale, **modulul de compresibilitate** al fluidului, K, poate fi definit ca raportul dintre variația presiunii şi variația relativă de volum rezultată:

$$K = \frac{\Delta p}{\Delta V / V} = -V \frac{dp}{dV}, \qquad (10.5)$$

şi se măsoară în unități de presiune, Pa.

Inversul său, $\beta = 1/K$, poartă numele de **compresibilitate**. Pentru apă în condiții normale de presiune şi temperatură, modulul de compresibilitate este $K = 2{,}06 \times 10^9$ Pa, în timp ce pentru aer, valoarea sa în condiții adiabatice este de numai $1{,}4 \times 10^5$ Pa. Compresibilitatea rezultată pentru apă este de $4{,}85 \times 10^{-10}$, de unde se poate vedea că o creştere de presiune de 1 atm provoacă o comprimare relativă de numai 0,005 %.

Modulul de compresibilitate poate fi exprimat şi prin intermediul densității, utilizându-dând egalitatea $\Delta V/V = \Delta\rho/\rho$ sau $dV/V = -d\rho/\rho$ (masa $M = \rho \cdot V$ fiind constantă):

$$K = \frac{\Delta p}{\Delta \rho / \rho} = \rho \frac{dp}{d\rho}. \qquad (10.6)$$

Cu ajutorul relației de mai sus, viteza sunetului (a undei de presiune) într-un lichid se poate scrie sub forma:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}}. \qquad (10.7)$$

Viscozitatea

Să considerăm că lichidul umple spațiul dintre două plăci paralele identice, cu aria suprafeței S, la distanța h între ele, placa inferioară fiind fixată (fig. 10.1). Aplicând forța F, placa superioară se deplasează paralel cu viteza constantă u. Atunci când este satisfăcută condiția $u \cdot h/\nu < 1500$, unde ν reprezintă **coeficientul de viscozitate cinematică**, se instalează **curgerea laminară**, iar distribuția vitezelor rezultată este liniară. Straturile de lichid se mișcă paralel (cu plăcile), iar gradientul de viteză în direcție normală (la plăci) este uniform.

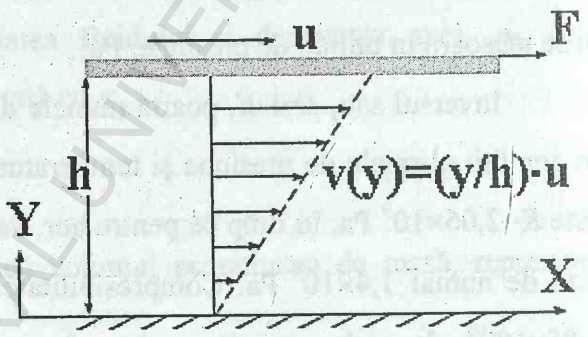


Fig. 10.1

În acest caz, forța necesară, pe unitatea de arie, pentru a deplasa placa superioară, sau **tensiunea de forfecare**, este proporțională cu viteza plăcii și invers proporțională cu distanța dintre plăci. Notând cu μ coeficientul de proporționalitate, se obține:

$$\frac{F}{S} = \tau = \mu \frac{u}{h}. \qquad (10.8)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimea μ poartă numele de **coeficient de viscozitate dinamică.**

Relația de mai sus şi fig. 10.1 sunt valabile în cazul când fluidul este în repaus. Dacă fluidul se află în curgere, atunci distribuția vitezelor se modifică. Extinzând relația (10.8) la acest caz, tensiunea de forfecare, τ, pe secțiunea dy la distanța y de peretele solid va fi dată de ecuația:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy}. \qquad (10.9)$$

Relația de mai sus (ca şi rel. 10.8), dedusă experimental, exprimă **legea viscozității a lui Newton**.

Variația viscozității gazelor şi lichidelor cu temperatura este opusă. Într-adevăr, la gaze creşterea temperaturii duce la intensificarea agitației termice şi amestecării moleculelor, astfel încât viscozitatea creşte, pe când la lichide, distanța dintre molecule creşte odată cu temperatura şi forțele atractive slăbesc, astfel că viscozitatea se micşorează.

Unitatea de măsură în SI pentru coeficientul de viscozitate este $Pa \cdot s$ (Pascal·secundă), iar în sistemul CGS este P (poise, de la Poiseuille, a cărui lege a permis determinarea coeficientului de viscozitate), 1 P=1 g/(cm·s). Între cele două unități există relația

$$1P = 0{,}1\ Pa \cdot s.$$

Mărimea ν obținută efectuând raportul dintre coeficientul de viscozitate dinamică, μ, şi densitatea ρ poartă numele de **coeficient de viscozitate cinematică**:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}. \qquad (10.10)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ea exprimă tocmai efectul viscozității asupra mişcării fluidului, de unde şi denumirea ei. Unitatea de măsură a coeficientului de viscozitate cinematică este m^2/s în SI şi cm^2/s sau *St* (de la Stokes, a cărui lege a fost utilizată pentru a o măsura) în CGS:

$$1St = 10^{-4}\ m^2 \cdot s^{-1}.$$

Valorile coeficienților de viscozitate dinamică, μ, şi cinematică, ν, pentru apă şi aer la presiunea atmosferică normală sunt date în tabelul 10.2.

TABELUL 10.2. Valorile pentru ν şi μ la presiunea de 1 atm.

	Apă		Aer	
T (°C)	μ (Pa·s×10^5)	ν (m^2/s×10^6)	μ (Pa·s×10^5)	ν (m^2/s×10^6)
0	179,2	1,792	1,24	13,3
10	130,7	1,07	1,73	14,1
20	100,2	1,004	1,22	15,2
30	79,7	0.,01	1,69	16,4
40	65,3	0,58	1,15	16,8

Pentru apă, aer, ulei, tensiunea de forfecare τ este proporțională cu gradientul de viteză *dv/dy*. Fluidele care satisfac această proprietate sunt numite **fluide newtoniene**. Există şi fluide precum pastele lichide, asfaltul, soluții cu masă moleculară mare, al căror comportament nu verifică legea de viscozitate a lui Newton; ele sunt denumite **fluide nenewtoniene**. Există şi alte clase de fluide (dilatante, pseudo-plastice, de tip Bingham, etc.), care sunt studiate în cadrul **reologiei**-ştiința care investighează deformările şi curgerea materialelor.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.2. STATICA FLUIDELOR

Statica fluidelor studiază **distribuția presiunii în cazul fluidelor aflate în repaus** (în echilibru mecanic). În cazul unui lichid, întrucât presiunea depinde de înălțimea coloanei de lichid, trebuie avută în vedere şi adâncimea lui.

Presiunea

O forță F care acționează uniform în direcție normală asupra unei suprafețe cu aria S dă naştere unei presiuni p date de relația:

$$p = \frac{F}{S}, \tag{10.11}$$

unde F poartă numele de **forța de presiune**. Dacă distribuția forței pe suprafață nu este uniformă, atunci se consideră o suprafață infinitezimală cu aria dS, asupra căreia se exercită o forță dF şi presiunea se defineşte la nivel local, mai riguros, ca

$$p = \frac{dF}{dS}. \tag{10.12}$$

Unitatea de presiune în SI este pascalul, 1 Pa=1N/m^2. În mod uzual se utilizează şi alte unități din afara SI, cum sunt barul, torrul, atmosfera, etc. Ele sunt prezentate în tabelul 10.3. Ca exemplu, 1 atm (presiunea atmosferică standard) corespunde presiunii exercitate de o coloană de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mercur cu înălțimea de 760 mm, la temperatura T=273,15 K şi pentru acceraţia gravitaţională g=9,80665 m·s^{-2}: 1 atm=760 mmHg=101325 Pa.

TABELUL 10.3. Unităţi pentru presiune şi conversia acestora

Denumire	Notaţie	Relaţia de conversie
Pascal	Pa	1 Pa=1 N/m^2
Bar	bar	1 bar=10^5 Pa
Metru coloană de apă	mH_2O	1 mH_2O =9806,5 Pa
Presiune atmosferică	atm	1 atm=101325 Pa
Metru coloană de mercur	mHg	1 mHg=(1/0,76) atm
Torr	torr	1 torr=1 mm Hg=133,33 Pa

Presiunea are următoarele caracteristici:

1. Pentru un fluid în repaus, valoarea presiunii într-un punct dat este aceeaşi în orice direcţie.

2. Forţa de presiune a fluidului se exercită **perpendicular** pe suprafaţa peretelui cu care se află în contact.

3. **Presiunea suplimentară** aplicată unui fluid în repaus aflat într-un vas închis **se transmite în toate direcţiile cu aceeaşi valoare.**

Aceasta este **legea lui Pascal.** Ea îşi găseşte aplicaţii în funcţionarea **presei hidraulice** (fig. 10.2). Când asupra pistonului mic, cu aria suprafeţei S_1, se acţionează cu o forţă F_1, presiunea creată, $p'=F_1/S_1$, se transmite la nivelul pistonului mare ($p'=p$), cu aria suprafeţei S_2, determinând apariţia

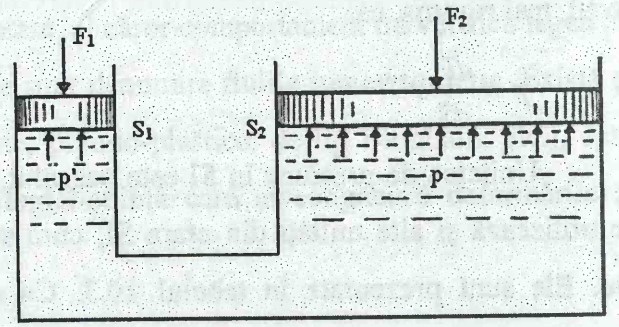


Fig. 10.2

unei forțe $F_2=p\cdot S_2=p'\cdot S_2=F_1(S_2/S_1)$, care este mai mare (de S_2/S_1 ori) decât forța F_1.

Presiunea hidrostatică

În general, într-un fluid în repaus, presiunea într-un punct dat depinde de poziția acestuia în lichid. Să considerăm o coloană infinitezimală de fluid (fig. 10.3), cu aria secțiunii transversale dS şi înălțimea dz, cu baza aflată la nivelul z, unde presiunea este egală cu p. Aproximând presiunea la nivelul bazei superioare cu $p'=p+(dp/dz)\cdot dz$, condiția de echilibru a coloanei se poate scrie sub forma:

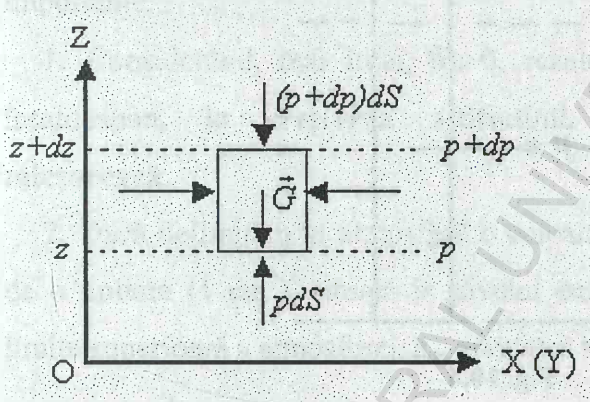


Fig. 10.3

$$pdS-\left(p+\frac{dp}{dz}dz\right)dS-\rho gdSdz=0,$$

care, după simplificare prin dS şi reducerea termenilor asemenea, conduce imediat la relația:

$$dp=-g\rho\cdot dz, \qquad (10.13)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care constituie **ecuația fundamentală a staticii fluidelor**. În cazul unui lichid (pentru care densitatea este constantă în raport cu z), ecuația de mai sus se integrează între suprafața liberă a lichidului (z_0, p_0) şi nivelul curent (z, p) (fig. 10.4), obținându-se:

$$p - p_0 = g\rho(z_0 - z)$$

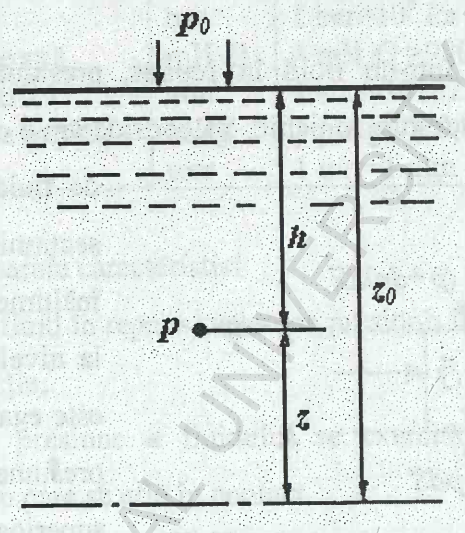


Fig. 10.4

sau

$$p = p_0 + g\rho h. \qquad (10.14)$$

Aşadar, **presiunea într-un lichid în echilibru creşte liniar cu adâncimea.**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Presiunea atmosferică

Să considerăm că atmosfera se află în stare de repaus în raport cu suprafața Pământului. Vom numi această stare **statică.**

Relația (10.13) reprezintă şi **ecuația fundamentală a staticii atmosferei.** Ea exprimă, în esență, echilibrul a două forțe: forța gradientului de presiune şi forța de greutate.

Analiza ecuației de bază (10.13) conduce la câteva **concluzii** importante.

1. Considerând, mai întâi, $dz>0$, rezultă imediat $dp<0$. Prin urmare, întotdeauna, **la creşterea altitudinii, presiunea atmosferică se micşorează.**

2. Dacă delimităm în atmosferă o coloană verticală de aer, cu aria bazei de o unitate (1 cm^2), situată la nivelul curent z, şi întinzându-se până la limita superioară a atmosferei, z_a, greutatea sa va fi egală numeric cu:

$$G = \int_z^{z_a} \rho g dz . \qquad (10.15)$$

Pe de altă parte, integrând între aceleşi limite ecuația (10.13),

$$\int_p^0 dp = -\int_z^{z_a} \rho g dz ,$$

rezultă imediat $p=G$ (numeric). În felul acesta, **presiunea într-un punct dat din atmosferă este numeric egală cu greutatea unei coloane verticale de aer cu aria secțiunii transversale de o unitate, cuprinse între nivelul dat şi limita superioară a atmosferei.** Aceasta explică şi descreşterea presiunii atmosferice pe verticală, întrucât la creşterea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

altitudinii, înălțimea coloanei de aer de deasupra scade și, odată cu ea, scade și presiunea.

Pentru a stabili forma variației presiunii atmosferice cu înălțimea, ecuația (10.13) trebuie integrată pe un strat atmosferic de grosime finită. Luând ca limite de integrare nivelul $z=0$ (suprafața terestră) și nivelul curent $z=z$, cărora le corespund presiunile p_0, respectiv p, se poate scrie:

$$\int_{p_0}^{p} dp = -\int_{0}^{z} \rho g dz ,$$

rezultând:

$$p = p_0 - \int_{0}^{z} \rho(z) g dz . \qquad (10.16)$$

Am obținut **forma integrală** generală a ecuației fundamentale a staticii atmosferei. Pentru a putea fi utilizată, ea presupune cunoașterea expresiei analitice a dependenței $\rho=\rho(z)$.

Integrarea formei diferențiale a ecuației fundamentale a staticii atmosferei pentru profiluri particulare ale temperaturii și densității aerului conduce la **formulele barometrice**. Acestea prezintă utilitate practică, întrucât permit calcularea distribuției presiunii și densității cu înălțimea, determinarea altitudinii (unui aparat de zbor) în funcție de valoarea măsurată a presiunii, reducerea valorilor presiunii la nivelul mării ș. a.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.3. FORȚA ARHIMEDICĂ. PLUTIREA CORPURILOR

În cazul general al unui corp introdus într-un fluid, forțele de presiune se exercită în fiecare punct al suprafeței corpului care vine în contact cu fluidul. Rezultanta acestor forțe poartă numele de **forță arhimedică**, are direcția verticală și sensul opus greutății corpului.

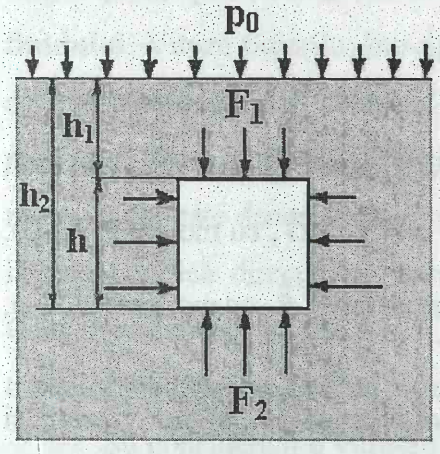


Fig. 10.5

Pentru a calcula expresia forței arhimedice, să considerăm un corp de forma unui cub introdus într-un lichid cu densitatea ρ (fig. 10.5). Forțele de presiune ce se exercită pe fețele laterale ale cubului se compensează reciproc. Să notăm cu F_1 forța ce acționează asupra feței superioare, ea este egală cu

$$F_1 = (p_0 + \rho g h_1) A . \qquad (10.17)$$

În mod analog, asupra feței inferioare a cubului se exercită o forță

$$F_2 = (p_0 + \rho g h_2) A . \qquad (10.18)$$

Rezultanta forțelor verticale de presiune este tocmai *forța arhimedică*, având expresia:

$$F_A = F_2 - F_1 = \rho g (h_2 - h_1) A = \rho g h A = \rho g V_d , \qquad (10.19)$$

unde V_d reprezintă volumul lichidului dezlocuit de corpul solid imersat, egal cu volumul porțiunii din corp scufundate în lichid: $V_d = V$ (volumul corpului), când corpul este introdus complet în lichid (fig. 10.5), sau $V_d < V$,

când corpul este scufundat parțial. Așadar, **forța arhimedică este numeric egală cu greutatea lichidului dezlocuit**. Aceasta este bine cunoscuta **lege a lui Arhimede**. Centrul de greutate al lichidului dezlocuit este denumit **centrul de presiune** și **reprezintă punctul de aplicație al forței arhimedice.**

Dacă forța arhimedică compensează exact greutatea corpului, atunci acesta este în echilibru (plutește) în lichid:

$$F_A = G. \tag{10.20}$$

Dacă ea este mai mare sau mai mică în raport cu greutatea corpului, acesta se va ridica la suprafață (rezultanta $\vec{R} = \overrightarrow{F_A} + \vec{G}$, cu modulul ($F_A$-$G$), este îndreptată în sus), sau se va scufunda (rezultanta $\vec{R}$, cu modulul (G-F_A), este dirijată în jos).

Menționăm că legea lui Arhimede sub forma (10.19) este valabilă și pentru un mediu gazos; în acest caz, densitatea este aceea a gazului respectiv, iar volumul dezlocuit este egal cu acela al corpului.

10.4. NOȚIUNI INTRODUCTIVE DE DINAMICA FLUIDELOR

Dinamica fluidelor se ocupă cu studierea mișcării lichidelor (**hidrodinamica**) și gazelor (**aerodinamica**). Curgerea unui fluid poate fi studiată în două moduri. O primă metodă se referă la a urmări o particulă individuală, cu variațiile sale caleidoscopice de viteză și accelerație

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(referențialul este fix, adică solidar cu laboratorul); aceasta este metoda **lagrangeană**. În cealaltă metodă, referențialul este ales solidar cu particula de fluid în mișcare; aceasta este metoda **eulerianã**. Ultima metodă este mai răspândită, fiind cea mai eficientă în majoritatea cazurilor.

Descrierea mișcării unui fluid implică **cunoașterea** câmpului de viteze și de presiuni, adică a **vitezei și presiunii în fiecare punct al fluidului**. Viteza fluidului într-un punct al său, la un moment dat, este dată de viteza particulelor de fluid care trec prin acel punct, la momentul respectiv. Curba formată de vectorii viteză ai fiecărei particule de fluid la un moment dat este denumită **linie de curent**. În fiecare punct al său, tangenta la curbă indică direcția și sensul de mișcare ale fluidului în acel punct. Conform definiției rezultă că, întrucât vectorul viteză este tangent la traiectoria particulei de fluid, aceasta nu intersectează linia de curent.

Să considerăm o curgere bidimensională, în care să notăm cu u și v componentele vitezei în direcțiile X și respectiv Y. Având în vedere că gradientul liniei de curent este dy/dx, rezultă următoarea ecuație pentru linia de curent:

$$\frac{dx}{u} = \frac{dy}{\mathrm{v}}. \qquad (10.21)$$

Luând un contur închis într-o secțiune transversală pe direcția de curgere a unui fluid, totalitatea liniilor de curent ce trec prin acest contur formează un **tub de curent** (fig. 10.6). Întrucât prin pereții tubului de curent nu intră și nu ies particule de fluid, curgerea fluidului poate fi privită ca similară cu aceea a fluidului care curge printr-un tub solid. Această supoziție este convenabilă în studierea mișcării staționare a fluidului.

BOJAI'S CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

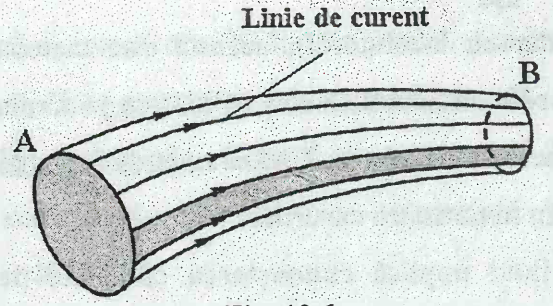


Fig. 10.6

Dacă starea fluidului, exprimată prin viteză, presiune, densitate, etc., în orice punct al său, nu se modifică în timp, curgerea se numeşte **staţionară**. Şi dimpotrivă, dacă parametrii ce descriu mişcarea fluidului depind de timp, curgerea este denumită **nestaţionară**. Apa care se scurge (şiroieşte) prin jurul cepului unui butoi este un exemplu de curgere nestaţionară. Iar dacă cepul se scoate, lăsând liberă deschizătura, se obţine o curgere staţionară.

Curgerea tridimensională şi curgerea bidimensională

Curgerile reale (mişcarea aerului în jurul unei mingi în zbor sau al unui automobil în mers) sunt întotdeauna fenomene **tridimensionale**, viteza are componente pe cele trei direcţii X, Y şi Z. Notând cu u, v şi w componentele vitezei pe aceste direcţii, să scriem că ele depind de coordonate şi timp:

$$u = u(x, y, z, t);\ \mathrm{v} = \mathrm{v}(x, y, z, t);\ w = w(x, y, z, t). \qquad (10.22)$$

Dacă stările fluidului sunt aceleaşi într-un plan perpendicular pe planul XY şi paralel cu direcţia de curgere, atunci curgerea se numeşte **bidimensională**, întrucât pentru descrierea ei sunt necesare numai două coordonate, x şi y. Exprimând componentele vitezei ca funcţii de coordonate şi de timp, avem:

$$u = u(x, y, t);\ \mathrm{v} = \mathrm{v}(x, y, t), \qquad (10.23)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

operarea matematică fiind mai simplă decât în cazul tridimensional.

Putem considera un caz chiar şi mai simplu, în care viteza are o singură componentă, pe direcţia X, de exemplu curgerea apei printr-un tub, de-a lungul căruia se alege axa X. Acest tip de curgere, în care starea fluidului este determinată de o singură coordonată, poartă numele de curgere **unidimensională**. În acest caz, viteza depinde de coordonate şi timp în forma matematică cea mai simplă:

$$u = u(x,t), \qquad (10.24)$$

Chiar dacă toate curgerile naturale sunt tridimensionale, ele pot fi studiate, în multe cazuri, ca fenomene bi- sau uni-dimensionale.

Curgerea laminară şi curgerea turbulentă

Într-o zi calmă şi fără vânt, fumul care iese dintr-un coş are forma unei linii (fig. 10.7, a). Dacă este însă vânt puternic, fumul este perturbat şi se formează rotocoale (fig. 10.7, b), sau difuzează în aerul limitrof.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste tipuri de curgere au fost studiate sistematic de către Osborne Reynolds. El a observat aspectul unui lichid colorat introdus în mod gradat într-un tub de sticlă, prin care curge apă. La viteze mici de curgere, lichidul colorat curge având un aspect filiform şi nu se amestecă cu apa. Când viteza apei atinge o anumită valoare, linia lichidului colorat devine sinuoasă, el amestecându-se cu apa din jurul său. Reynolds a denumit primul tip de mişcare **curgere laminară**, ultimul **curgere turbulentă**, iar viteza la care curgerea laminară se transformă în curgere turbulentă, **viteză critică**.

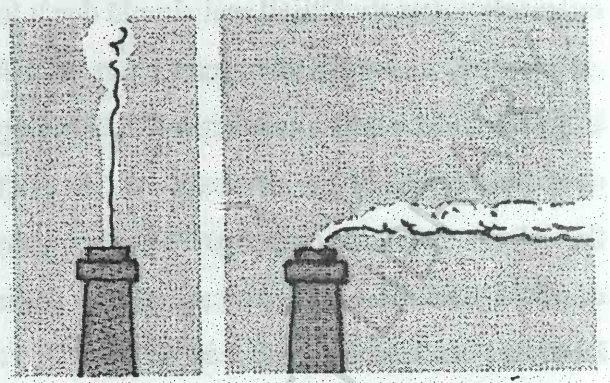


Fig. 10.7

Un alt exemplu familiar este prezentat de apa care este lăsată să curgă de la robinet. Deschizând puţin şi lent robinetul, curgerea este lină, suprafaţa apei fiind într-o stare laminară. Dacă însă robinetul este deschis din ce în ce mai mult, în mod gradat, lăsând să crească viteza apei, curgerea devine la un moment dat turbulentă, apa

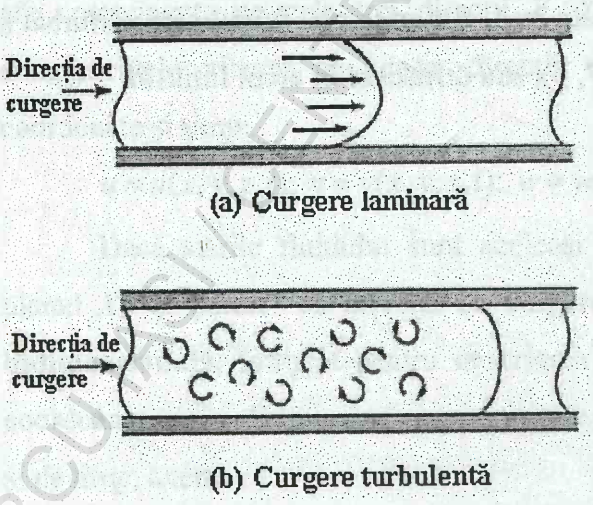


Fig. 10.8

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY

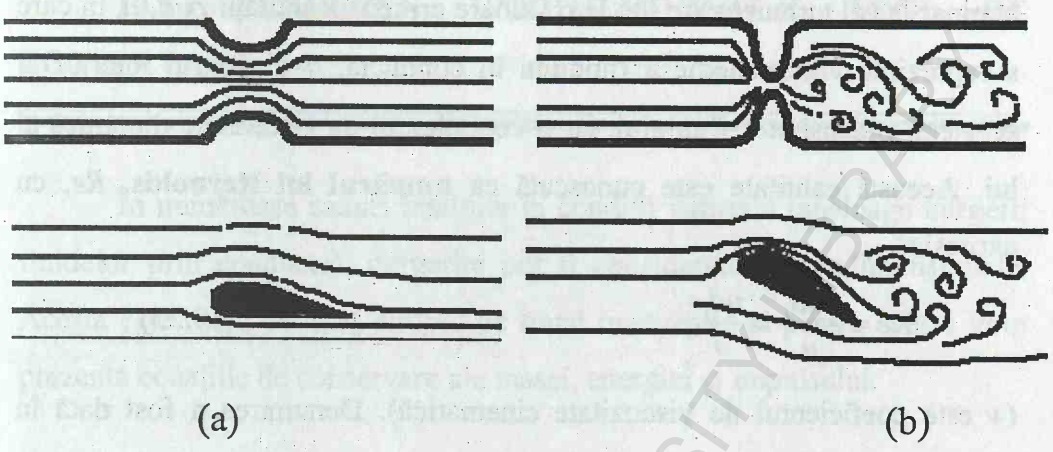


Fig. 10.9

devenind opacă, cu suprafața vălurită.

Figurile 10.8 şi 10.9 prezintă exemple de curgere **laminară** (a) şi **turbulentă** (b) pentru un fluid care trece printr-o conductă cu secțiune uniformă, respectiv variabilă. În curgerea laminară, liniile de curent sunt paralele cu pereții conductei, curgerea fiind uniformă şi lină. În cazul (a), curgerea este şi uniformă, conducta prezentând frecări simetrice la pereți. Dimpotrivă, curgerea turbulentă (b) se caracterizează prin **turbioane** (vârtejuri) care iau naştere în interiorul conductei şi care tind să se opună curgerii generale a fluidului. În fig. 10.9 este prezentat comparativ şi aspectul liniilor de curent pentru o aripă de avion.

Numărul lui Reynolds

Experimentele efectuate cu diferite fluide, în conducte cu diametre variate, au arătat că, în cazul lichidelor newtoniene, tranziția de la regimul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

laminar la cel turbulent are loc la o valoare critică a cantității $\rho u d_i/\mu$, în care u reprezintă viteza medie a fluidului în conductă, d_i-diametrul interior al acesteia, ρ-densitatea fluidului, iar μ-coeficientul de viscozitate dinamică al lui. Această cantitate este cunoscută ca **numărul lui Reynolds**, *Re*, cu expresia:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d_i}{\mu} = \frac{u d_i}{\nu}, \qquad (10.25)$$

(ν este coeficientul de viscozitate cinematică). Denumirea a fost dată în onoarea lui **Osborne Reynolds**, care a efectuat numeroase experimente de vizualizare a curgerii, în 1883. În particular, când viteza fluidului atinge o valoare critică, v_{cr}, cantitatea $Re_c=\rho v_{cr} d_i/\mu = v_{cr} d_i/\nu$ este denumită **numărul lui Reynolds critic.**

Vom nota că **numărul lui Reynolds** (combinația respectivă de mărimi) **este o mărime adimensională (nu are unități de măsură), valoarea lui fiind independentă de sistemul de unități utilizat.**

După Reynolds, *Re* ia valori mai mici de 1000-2000 în cazul mișcării laminare. În condiții uzuale, tranziția laminar-turbulent are loc la o valoare a numărului lui Reynolds în jur de 2100, pentru fluidele newtoniene care sunt transportate prin conducte.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10.5. CURGEREA UNIDIMENSIONALĂ. LEGI DE CONSERVARE

În numeroase cazuri întâlnite în condiții naturale (analoage curgerii fluidelor prin conducte), curgerile pot fi considerate ca unidimensionale. Acesta este cazul cel mai simplu de tratat matematic şi pentru acesta vom prezenta ecuațiile de conservare ale masei, energiei şi impulsului.

Ecuația de continuitate

Să considerăm curgerea unui fluid printr-o conductă cu diametrul variabil, în care vom delimita porțiunea cuprinsă între cele două secțiuni transversale, cu ariile S_1 şi S_2 (fig. 10.10). Cantitatea de fluid care intră prin secțiunea S_1 în unitatea de timp este $\rho_1 Q_{v1}$, unde Q_{v1} reprezintă debitul volumic (volumul fluidului care traversează secțiunea transversală a tubului de curent în unitatea de timp) al fluidului având densitatea ρ_1, la nivelul secțiunii S_1. Vom pune condiția de conservare a masei în termenii debitului masic (masa fluidului transportat în unitatea de timp prin secțiunea

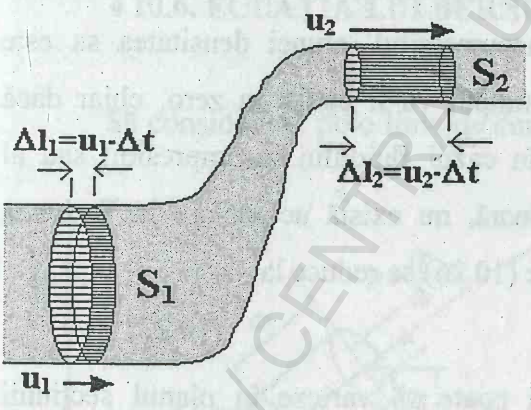


Fig. 10.10

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transversală a tubului de curent): „debitul masic la intrare =debitul masic la ieşire+rata de acumulare" şi vom putea scrie:

$$\rho_1 Q_{v1} = \rho_2 Q_{v2} + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{med} V) \text{ sau } \rho_1 Q_{v1} = \rho_2 Q_{v2} + V\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{med}), \quad (10.26)$$

unde ρ_{med} şi V sunt densitatea medie, respectiv volumul fluidului (constant) în regiunea considerată. Ecuaţia de mai sus, care exprimă condiţia de conservare a masei fluidului, este denumită **ecuaţia de continuitate**, întrucât conceptul de continuitate este sinonim cu principiul conservării masei.

În cazul general, acela al unui fluid compresibil care curge nestaţionar, densitatea fluidului variază în domeniul considerat şi termenul de acumulare va fi diferit de zero. În cazul curgerii staţionare, derivata în raport cu timpul se anulează (prin definiţie), chiar dacă fluidul este compresibil. Dacă lichidul este incompresibil, atunci densitatea sa este constantă şi derivata în raport cu timpul va fi egală cu zero, chiar dacă regimul este nestaţionar. Aşadar, în cazul fluidului incompresibil sau al celui compresibil în curgere staţionară, nu există acumulare în regiunea considerată şi ecuaţia de continuitate (10.26) se reduce la:

$$\rho_1 Q_{v1} = \rho_2 Q_{v2}. \quad (10.27)$$

În general, viteza fluidului poate să varieze în planul secţiunii transversale a conductei şi atunci se defineşte o **viteză medie volumetrică** (u) prin secţiunea respectivă, prin relaţia:

$$Q_v = u \cdot S, \quad (10.28)$$

unde Q_v notează debitul volumic al fluidului, iar S este aria suprafeţei secţiunii considerate (fig. 10.10). Din ultima relaţie rezultă imediat că **viteza**

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de curgere este invers proporțională cu aria secțiunii transversale a conductei; când ea se îngustează, viteza de curgere creşte. Ținând cont de (10.28), ecuația (10.27) devine:

$$\rho_1 u_1 S_1 = \rho_2 u_1 S_1 . \qquad (10.29)$$

Aceasta este **forma cea mai des utilizată a ecuației de continuitate**, însă trebuie să reținem că **ea este valabilă numai în cazul în care nu există acumulare.**

Menționăm că **ecuația de continuitate** scrisă în formele (10.26), (10.27), (10.29) **este valabilă pentru orice formă a secțiunii transversale** a curgerii.

♦10.6. ECUAȚIA LUI BERNOULLI

Să considerăm, pe o linie de curent (fig. 10.11), un element de fluid cilindric având aria secțiunii transversale *dA* şi lungimea *ds*. Forțele de presiune ce se exercită pe cele două baze sunt *pdA*, respectiv $[p+(\partial p/\partial s)ds]dA$. Forța gravitațională corespunzătoare elementului ales este *ρgdAds*. Proiectând cele trei forțe pe

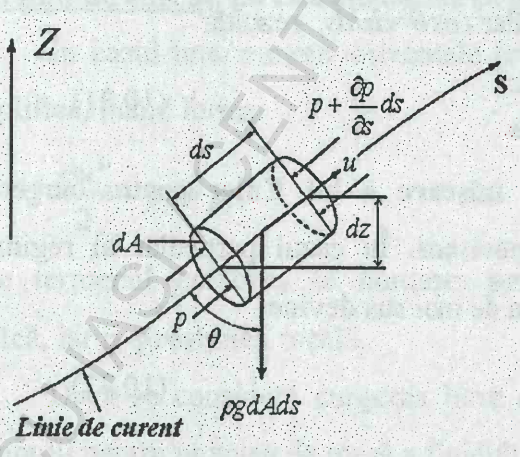


Fig. 10.11

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

direcția liniei de curent, vom scrie expresia ecuației de mișcare a elementului de fluid în forma:

$$pdA-\left[p+(\partial p/\partial s)ds\right]dA-\rho gdAds\cos\theta=\rho dAds\frac{du}{dt},$$

de unde rezultă:

$$\frac{du}{dt}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial s}-g\cos\theta. \qquad (10.30)$$

În curgerea unidimen-sională, viteza este funcție de coordonata spațială şi timp, $u=u(s, t)$. Atunci variația sa infinitezimală în intervalul de timp dt şi pe distanța ds va avea expresia:

$$du=\frac{\partial u}{\partial t}dt+\frac{\partial u}{\partial s}ds,$$

de unde se obține imediat expresia acceleraţiei sale:

$$\frac{du}{dt}=\frac{\partial u}{\partial t}+\frac{\partial u}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial s}.$$

Substituind ultima relație în (10.30) şi având în vedere, conform fig. 10.11, expresia factorului unghiular $\cos\theta=dz/ds$, rezultă:

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial s}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial s}-g\frac{\partial z}{\partial s}. \qquad (10.31)$$

Am obținut astfel **ecuația de mişcare a lui Euler** pentru curgererea unidimensională a unui fluid neviscos. În cazul particular al regimului staționar, avem $\partial u/\partial t=0$ şi ecuația de mai sus devine:

$$u\frac{\partial u}{\partial s}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial s}-g\frac{\partial z}{\partial s}. \qquad (10.32)$$

Integrând pe (10.32) în raport cu s, obținem:

BCU IAŞI - CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{u^2}{2}+\int\frac{dp}{\rho}+gz=const\,, \qquad (10.33)$$

sau, pentru un fluid incompresibil:

$$\frac{u^2}{2}+\frac{p}{\rho}+gz=E=const\,, \qquad (10.34)$$

pentru toate punctele aflate de-a lungul liniei de curent. Constanta din ecuația de mai sus reprezintă **energia totală pentru unitatea de masă a fluidului**. Multiplicând cu ρ această ecuație, rezultă:

$$\frac{\rho u^2}{2}+p+\rho gz=const\,. \qquad (10.35)$$

Fiecare termen din (10.35) semnifică un anumit tip de energie pe unitatea de volum a fluidului: **energia cinetică**, **energia datorată presiunii** (energia necesară pentru a introduce fluidul în sistem, fără a modifica volumul său) și, respectiv, **energia potențială** (datorată poziției în câmpul gravitațional). Ultima ecuație exprimă, așadar, **conservarea energiei totale de-a lungul unei linii de curent**. Ea este cunoscută ca **ecuația lui Bernoulli**.

În cazul unei curgeri orizontale (z=const), ecuația lui Bernoulli se simplifică, luând forma:

$$\frac{\rho u^2}{2}+p_s=p_t\,, \qquad (10.36)$$

unde termenul $\rho u^2/2=p_d$ se numește **presiune dinamică**, p_s-**presiunea statică**, iar p_t-**presiunea totală**.

Dacă se consideră curgerea între două puncte, 1 și 2, ecuația lui Bernoulli pentru unitatea de masă a fluidului (10.34) ia forma simplă:

$$E_1=E_2\,. \qquad (10.37)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul general, însă, poate avea loc şi un transfer de căldură pe unitatea de masă, pe care-l notăm cu q, iar fluidul poate efectua şi un schimb de lucru mecanic cu mediul exterior, notat cu L_{in} şi L_{ies} pentru lucrul efectuat asupra sistemului (în modul) şi de către sistem asupra mediului exterior. Atunci, în regim de curgere staţionară (nu există acumulare de energie în fluid între punctele 1 şi 2), bilanţul energetic pe unitatea de masă se scrie în forma:

$$E_1 + L_{in} + q = E_2 + L_{ies},$$

sau, după rearanjarea termenilor:

$$E_2 = E_1 + L_{in} - L_{ies} + q. \qquad (10.38)$$

Un fluid real trebuie să efectueze un lucru împotriva forţelor de viscozitate de frecare, de aceea cantitatea L_{ies} este totdeauna pozitivă. De asemenea, lucrul L_{in} poate fi efectuat asupra fluidului de către o pompă situată între punctele 1 şi 2.

În absenţa unui transfer de căldură asupra fluidului, bilanţul energetic (10.38) poate fi scris în forma :

$$\frac{u_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} + gz_2 = \frac{u_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} + gz_1 + L_{in} - L_{ies}. \qquad (10.39)$$

Ecuaţia (10.39), incluzând termenii de lucru mecanic, este denumită uneori **forma extinsă** a ecuaţiei lui Bernoulli.

Menţionăm că în deducerea ecuaţiei lui Bernoulli (rel. 10.35 şi 10.37), s-a presupus că energia internă a fluidului, care intră în energia totală, E, rămâne constantă (dacă fluidul este incompresibil, sau se comportă ca un gaz ideal).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuațiile deduse mai sus sunt valabile pentru un element particular de fluid, sau, în regim staționar, pentru orice succesiune de elemente care se deplasează de-a lungul unei linii de curent. În consecință, ea permite calcularea variațiilor de viteză de-a lungul unei linii de curent, în funcție de condițiile de presiune şi de diferența de nivel.

În esență, **ecuația lui Bernoulli se bazează pe legea conservării energiei** şi, în forma (10.34), (10.35) sau (10.37), afirmă că **energia mecanică totală se conservă de-a lungul unei linii de curent**. Însă curgerea pe linii de curent diferite implică, în general, energii diferite. De exemplu, la curgerea laminară într-o conductă orizontală, energia datorată presiunii şi energia potențială pentru un element de fluid aflat în centrul conductei vor fi virtual identice cu acelea ale unui element de fluid aflat în vecinătatea peretelui, totuşi energiile lor cinetice diferă substanțial, întrucât viteza în apropierea peretelui este sensibil mai mică decât în centru. Pentru a se ține cont de aceasta şi pentru a permite aplicarea ecuației lui Bernoulli pe întreaga secțiune transversală a conductei, în (10.39) se introduce un coeficient de corecție adimensional, α:

$$\frac{u_2^2}{2\alpha}+\frac{p_2}{\rho}+gz_2=\frac{u_1^2}{2\alpha}+\frac{p_1}{\rho}+gz_1+L_{in}-L_{ies}, \qquad (10.40)$$

care exprimă distribuția vitezei în planul secțiunii transversale a conductei. Pentru curgerea turbulentă, în care profilul vitezei este relativ plat, α are o valoare de aproximativ 1. În cazul unui lichid newtonian în curgere laminară printr-o conductă cu secțiune circulară, α este egal cu 4.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicații

O **aplicație** importantă a ecuației lui Bernoulli se referă la **măsurarea debitelor**. Când un fluid incompresibil curge prin porțiunea îngustată a unui **tub Venturi** (fig. 10.12), în virtutea ecuației de continuitate viteza sa va creşte, iar, în virtutea ecuației lui Bernoulli, presiunea statică va scădea în secțiunea respectivă. Măsurând diferența de presiune între cele două secțiuni, se pot calcula vitezele în cele două secțiuni şi se determină debitul volumic al fluidului prin conductă.

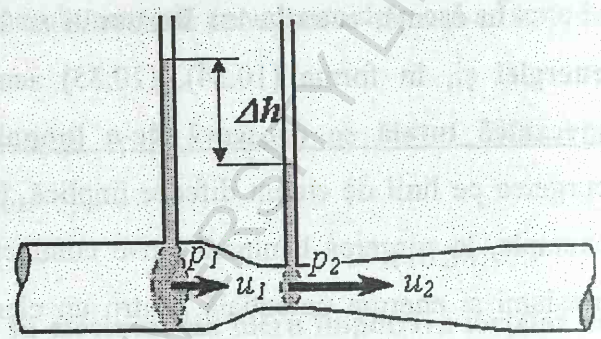


Fig. 10.12

Rezolvând sistemul de ecuații reprezentat de ecuația lui Bernoulli (cu z=const) şi ecuația de continuitate:

$$\begin{aligned} p_1 + \frac{\rho u_1^2}{2} &= p_2 + \frac{\rho u_2^2}{2}, \\ u_1 S_1 &= u_2 S_2 \end{aligned} \qquad (10.41)$$

şi ținând cont că diferența presiunilor este $p_1 - p_2 = \rho g \Delta h$, se obține, de exemplu, viteza prin secțiunea 2:

$$u_2 = \frac{1}{\sqrt{1-(S_2/S_1)^2}} \sqrt{2g\Delta h},$$

din care rezultă imediat şi expresia debitului de volum:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q_v = \frac{S_2}{\sqrt{1-(S_2/S_1)^2}}\sqrt{2g\Delta h}\,. \qquad (10.42)$$

În cazurile reale există însă şi **pierderi de energie** între cele două secţiuni, de care se ţine cont prin introducerea unui factor de corecţie, C, în ultima ecuaţie:

$$Q_v = C\frac{S_2}{\sqrt{1-(S_2/S_1)^2}}\sqrt{2g\Delta h}\,, \qquad (10.43)$$

denumit **factor de descărcare**. El se determină experimental.

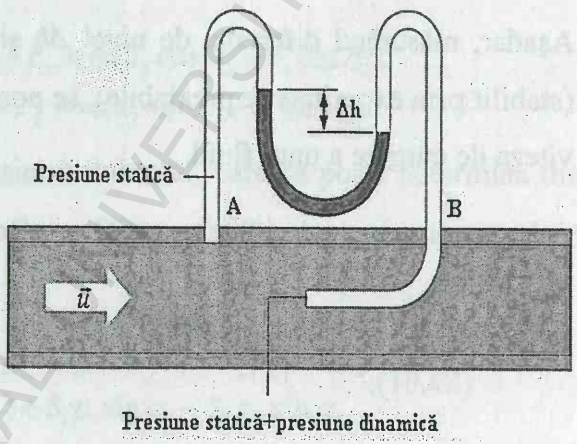


Fig. 10.13

O altă aplicaţie a ecuaţiei lui Bernoulli se referă la măsurarea vitezei unui fluid cu **tubul lui Pitot**. El este prevăzut (fig. 10.13) cu două orificii pentru măsurarea presiunii, unul dispus frontal (în faţa curgerii, B), iar celălalt în direcţie normală la curgere (A). Între ele se va înregistra o diferenţă de presiune:

$$\Delta p = p_B - p_A = \rho g \Delta h\,, \qquad (10.44)$$

unde ρ este densitatea lichidului manometric.

Pe de altă parte, presiunea în A este cea statică, $p_A=p_s$, în timp ce în B se manifestă şi presiunea dinamică, $p_B=p_s+\rho u^2/2$, aşa încât diferenţa presiunilor va fi dată de relaţia:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta p = \rho u^2 / 2 . \quad (10.45)$$

Comparând între ele ultimele două relații, se obține

$$u = \sqrt{2g\Delta h} . \quad (10.46)$$

În practică, se introduce un factor, C_v, denumit **coeficientul vitezei**, pentru a se ține cont de **pierderile de energie datorate viscozității** și **formei tubului**:

$$u_A = C_v \sqrt{2g\Delta h} . \quad (10.47)$$

Așadar, măsurând diferența de nivel Δh și cunoscând factorul de corecție (stabilit prin experimente prealabile), se poate determina într-un mod simplu viteza de curgere a unui fluid.

♦10.7. ECUAȚIA IMPULSULUI

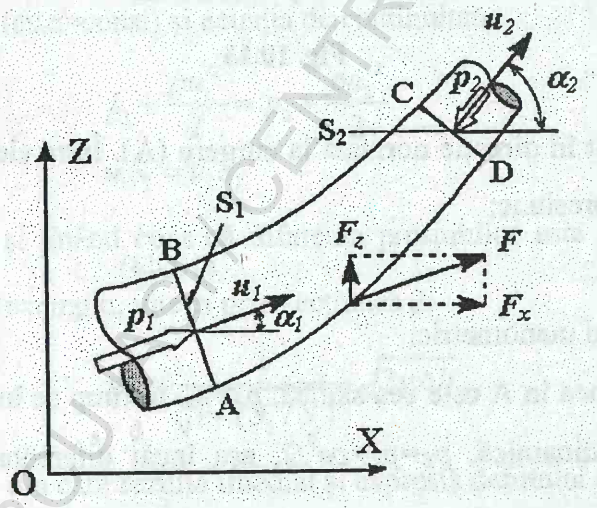


Fig. 10.14

Atunci când, la contactul cu peretele, **fluidul își schimbă direcția de curgere**, se produce o **variație de impuls**, care se traduce prin **apariția unei forțe de interacțiune între fluid și perete**. Utilizând teorema impulsului, aceste forțe pot fi determinate.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm un element de fluid ABCD care se deplasează într-o conductă curbată (fig. 10.14). Fie S_1 şi S_2 ariile celor două secţiuni transversale, u_1 şi u_2-vitezele, iar p_1 şi p_2-presiunile în secţiunile AB, respectiv CD. Vom nota cu F forţa exercitată de fluid asupra conductei, care va reacţiona asupra fluidului cu o forţă $-F$. Fie F_x şi F_z componentele forţei F pe direcţiile X, respectiv Z.

Aplicând teorema impulsului pe cele două direcţii, se pot scrie relaţiile:

$$\begin{aligned} S_1 p_1 \cos\alpha_1 - S_2 p_2 \cos\alpha_2 - F_x &= m(u_2 \cos\alpha_2 - u_1 \cos\alpha_1) \\ S_1 p_1 \sin\alpha_1 - S_2 p_2 \sin\alpha_2 - F_z &= m(u_2 \sin\alpha_2 - u_1 \sin\alpha_1) \end{aligned},$$

în care m reprezintă debitul masic al fluidului, care se poate determina din egalităţile $m = \rho Q_V = \rho S_1 u_1 = \rho S_2 u_2$. Din ecuaţiile de mai sus se obţin expresiile componentelor forţei:

$$\begin{aligned} F_x &= m(u_1 \cos\alpha_1 - u_2 \cos\alpha_2) + S_1 p_1 \cos\alpha_1 - S_2 p_2 \cos\alpha_2 \\ F_z &= m(u_1 \sin\alpha_1 - u_2 \sin\alpha_2) + S_1 p_1 \sin\alpha_1 - S_2 p_2 \sin\alpha_2 \end{aligned} \quad (10.48)$$

Forţa rezultantă cu care acţionează fluidul asupra peretelui conductei se calculează din formula simplă:

$$F = \sqrt{F_x^2 + F_z^2}, \quad (10.49)$$

în funcţie de componentele determinate de (10.48).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 11

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

TRANSPORTUL CONTAMINANȚILOR ÎN MEDII POROASE. DISPERSAREA

Apa lichidă din sol nu se află niciodată în stare pură. Ea transportă prin curgere substanțe chimice şi materiale biologice. Substanțele chimice sunt desorbite din particulele de sol şi intră în soluție, fiind transportate de apa în curgere. Unele substanțe desorbite sunt ulterior absorbite pe alte particule de sol care vin în contact cu apa, iar altele sunt transportate de apă spre pânza freatică.

Contaminanții se deplasează odată cu apa din sol, cu care formează soluții, precum şi ca răspuns la existența gradienților de concentrație. Substanțele chimice (poluanții) depuse la sol au o concentrație mai ridicată la suprafață, de aceea, în general **direcția de transport** a acestora este **înspre interiorul solului.**

În continuare vom discuta **transportul contaminanților** în apa freatică, aşa-numitul **transport de masă**.

Există două procese fundamentale care controlează transportul contaminanților în medii poroase: **difuzia** şi **advecția. Difuzia** (vezi paragraful 7.3) **este procesul prin care contaminantul se deplasează din regiunile cu potențial chimic mai ridicat înspre acelea cu potențial chimic mai redus.** Acest proces mai este cunoscut şi ca **difuzia**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

moleculară. Are loc mişcarea spontană a contaminanţilor din regiuni cu concentraţii mai ridicate, spre regiuni cu concentraţii mai mici (**transportul difuziv**).

Advecţia reprezintă procesul prin care contaminantul este transportat prin sol de către apa curgătoare freatică. În absenţa reacţiilor cu mediile poroase, contaminanţii sunt transportaţi cu aceeaşi rată ca şi apa freatică. Transportul advectiv unidimensional este descris de ecuaţia:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (11.1)$$

unde C este **concentraţia contaminantului**, iar u-viteza liniară medie a apei curgătoare freatice.

11.1. DIFUZIA CONTAMINANŢILOR

Contaminanţii difuzează în sensul descreşterii gradientului de concentraţie, de la regiuni în care concentraţia lor este mai mare, la regiuni cu o concentraţie mai redusă. **Fluxul (rata) de difuzie**, J_d, a contaminantului în apă stătătoare este dat de ecuaţia:

$$J_d = D_0\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (11.2)$$

unde D_0 este **coeficientul de difuzie al contaminantului în apă stătătoare**, iar $\partial C/\partial x$ este **gradientul de concentraţie pe direcţia de transport**.

Valorile pentru coeficienţii de difuzie ai ionilor în apă la 25 °C sunt date în tabelul 11.1.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABELUL 11.1. Coeficienții de difuzie (D_0, în 10^{-9} m^2/s) în apă la 25 °C

Cationi		Anioni	
H^+	9.31	OH^-	5.27
Na^+	1.33	Fe^-	1.46
K^+	1.96	Cl^-	2.03
Rb^+	2.06	Br^-	2.01
$Cs+$	2.07	HS^-	1.73
Mg^{2+}	0.71	HCO_3^-	1.18
Ca^{2+}	0.793	SO_4^{2-}	1.07
Sr^{2+}	0.794	CO_3^{2-}	0.96
Ba^{2+}	0.85		
Ra^{2+}	0.89		
Mn^{2+}	0.69		
Fe^{2+}	0.72		
Cr^{3+}	0.59		
Fe^{3+}	0.61		

Difuzia în sol

Solul reprezintă un mediu poros: el conține o matrice solidă cu secțiuni poroase. Curgerea apei împreună cu contaminanții se desfășoară într-un spațiu poros. Prin urmare, **difuzia unei substanțe chimice în sol are loc mult mai lent decât în apă stătătoare**, întrucât liniile de curent (traiectoriile particulelor de fluid) în soluri nu sunt continue, ci mai degrabă sinuoase. **Difuzia unei substanțe chimice în sol depinde de conținutul de apă** al acestuia. Ea descreşte în cazul solurilor uscate şi creşte odată cu gradul de saturare a solului, în conformitate cu ecuația:

$$J_{ds} = D_s \frac{\partial C}{\partial z}, \qquad (11.3)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde J_{ds} este **fluxul de difuzie în regim staționar** (difuzia nu variază cu timpul), iar D_s este **coeficientul de difuzie în sol**, dat de relația:

$$D_s = D_0 \cdot \theta_v \cdot \tau, \qquad (11.4)$$

în care θ_v notează **conținutul de apă din sol**, iar τ**-coeficientul de sinuozitate.**

Difuzia în regim tranzitoriu

Pentru un sistem unidimensional în care concentrația contaminantului (C) este variabilă în timp, **legea a doua a difuziei a lui Fick** se scrie sub forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad (11.5)$$

unde $\partial C/\partial t$ este **rata de variație a concentrației cu timpul.** În acest caz, difuzia depinde de conținutul de apă şi concentrația contaminantului prin intermediul coeficienților de difuzie, care nu mai sunt constanți.

În medii poroase, difuzia este mai lentă decât în cazul apei, întrucât contaminantul trebuie să ocolească granulele de rocă pe care le întâlneşte (fig. 11.1). Pentru a lua în considerație aceasta, se introduce un **coeficient de difuzie efectiv,** D^*:

$$D^* = \omega D_s, \qquad (11.6)$$

ω fiind un coeficient ce caracterizează **sinuozitatea liniilor de curent** ale fluidului. Valorile lui ω sunt întotdeauna mai mici decât unitatea; măsurările

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

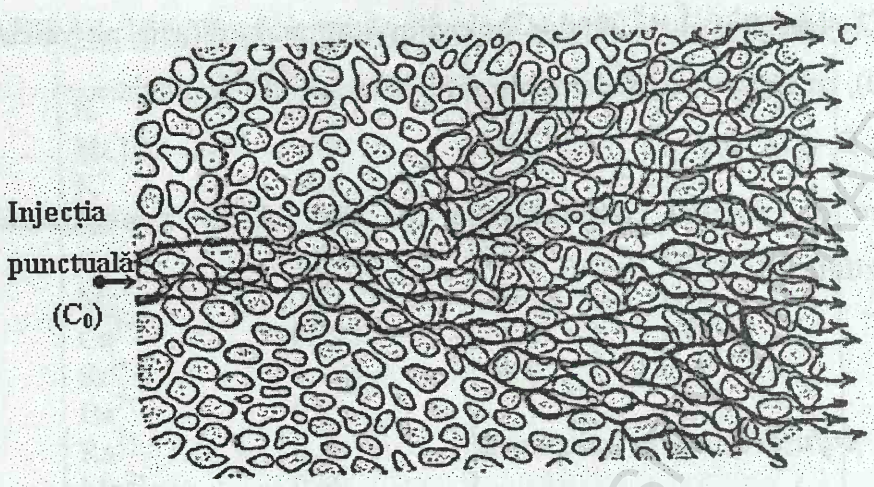


Fig. 11.1. C_0, C-concentrația inițială, respectiv finală.

de laborator dau pentru materialele geologice valori tipice în intervalul 0.01-0.50.

11.2. DISPERSAREA

Dispersarea contaminanților reprezintă amestecarea și împrăștierea substanțelor chimice poluante, cauzate parțial de difuzia moleculară și variațiile de flux ale fluidului în sol. Amestecarea în care este implicată difuzia moleculară este denumită **dispersare mecanică,** în timp ce aceea cauzată de diferențele de flux (debit) ale apei poartă numele de **dispersare hidrodinamică.**

Dispersarea = Difuzia + Dispersarea hidrodinamică.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dispersarea mecanică

Moleculele de apă freatică se mişcă cu viteze diferite, unele sunt mai mari decât viteza liniară medie, iar altele mai mici. Există trei cauze ale acestui fenomen: **frecarea de pereţii porilor, variaţiile dimensiunilor porilor**, precum şi **variaţiile în lungimea liniilor de curent.**

La mişcarea apei freatice prin pori, viteza va fi mai mare în centrul porului decât în vecinătatea pereţilor datorită frecării, analog curgerii prin vase capilare (fig. 11.2). Astfel, concentraţia de contaminant este mai mare în centru şi se menţine constantă dacă fluidul care este deplasat rămâne un timp mai îndelungat în vecinătatea peretelui. Aşadar, fluidul care se deplasează va trece prin sol, însă **concentraţia contaminantului care pătrunde prin sol este mult mai mică decât în fluidul care se deplasează.**

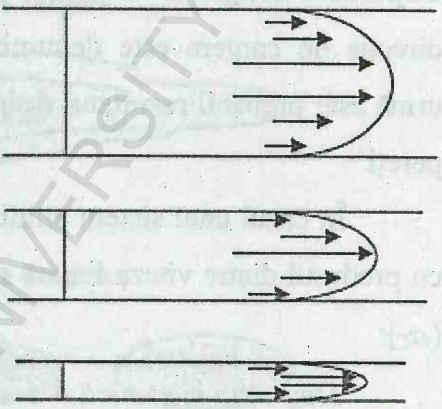


Fig. 11.2. Curgerea apei prin tuburi capilare.

În cazul când există pori de diferite dimensiuni, apa freatică se va deplasa mai repede prin porii mai largi. Cea mai mare parte din curgerea fluidului are loc prin porii mai mari (fluxul în aceşti pori este mai important decât prin porii mai mici), astfel încât transferarea contaminanţilor are loc în principal prin porii cu dimensiuni mari, în timp ce conţinutul porilor mici se modifică mai puţin în raport cu concentraţia soluţiei locale originale (în comparaţie cu porii mari).

BOJAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea, moleculele individuale de apă freatică vor avea traiectorii sinuoase şi, în acelaşi timp, inegale: unele se vor deplasa pe distanţe mai mari decît altele.

Întrucât apa conţinând contaminanţii nu are aceeaşi viteză peste tot, se produce o amestecare, denumită **dispersare mecanică**. Amestecarea care se produce de-a lungul direcţiei de curgere a fluidului poartă numele de **dispersare longitudinală**, în timp ce amestecarea ca are loc normal la direcţia de curgere este denumită **dispersare transversală**. Aceasta din urmă este probabil rezultatul despicării traiectoriilor particulelor de fluid la pereţi.

În cazul unui sistem unidimensional, **dispersia mecanică** este egală cu produsul dintre viteza liniară medie (u) şi **dispersivitatea longitudinală** (α_L):

$$\textit{Dispersia mecanică} = u \cdot \alpha_L . \qquad (11.7)$$

Dispersarea hidrodinamică

Întrucât **difuzia moleculară nu poate fi separată de dispersarea mecanică** în apa freatică curgătoare, cele două se combină într-un parametru denumit **coeficient de dispersie hidrodinamică**, D:

$$D = \alpha_L \cdot u + D^* , \qquad (11.8)$$

unde α_L notează **dispersivitatea longitudinală**, u-viteza liniară medie, iar D^* este **coeficientul de difuzie efectiv**, exprimat prin relaţia (11.6).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Datorită dispersării hidrodinamice, cocentrația contaminantului va descreşte cu distanța. În linii mari, contaminantul se va împrăştia mai mult în direcția de curgere a apei freatice decât perpendicular pe aceasta, întrucât **dispersivitatea longitudinală este cu un ordin de mărime mai mare decât dispersivitatea transversală.** În fapt, **majoritatea penelor contaminantului au formă alungită** (fig. 11.3).

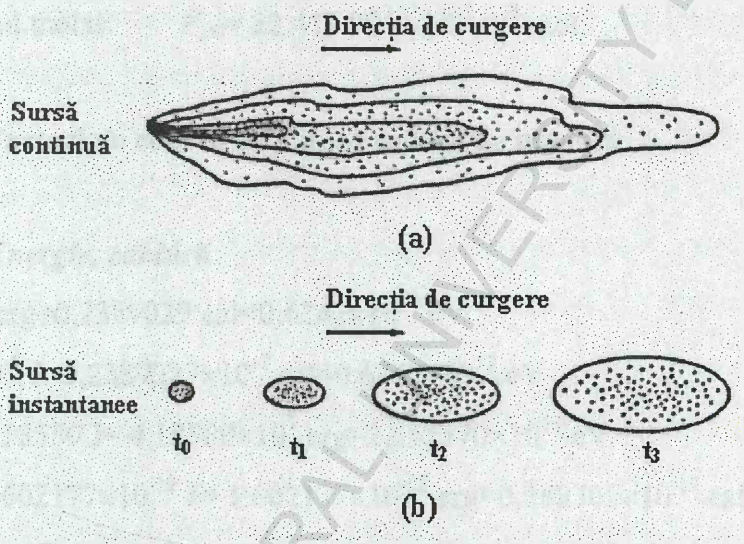


Fig. 11.3. Dezvoltarea unei pene de contaminare dintr-o sursă punctuală cu emisie continuă (a) şi cu emisie instantanee (b). Densitatea de puncte este proporțională cu concentrația substanței dizolvate.

Transportul unui contaminant (în absența pierderilor) într-un sistem unidimensional poate fi descris cu ajutorul **ecuației de advecție-dispersie**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad (11.9)$$

unde $\partial C/\partial t$ reprezintă rata de variație a concentrației cu timpul, primul termen din membrul drept semnifică **advecția**, iar al doilea, **dispersia**

hidrodinamică. Aici D este un **coeficient de difuzie aparent**, care combină efectele difuziei şi dispersiei hidrodinamice.

Ecuația de advecție-dispersie poate fi rezolvată analitic sau numeric (utilizând software specializat), cu un set bine precizat de condiții la limită. Dată fiind complexitatea problemei, nu vom intra aici în detaliile soluțiilor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ANEXĂ

CONSTANTE FIZICE

Condiții normale pentru gazul ideal:

- Presiunea: p_0=1 atm=760 Torr=1,01325×10^5 Pa,
- Temperatura: T_0=273,15 K; t_0=0 °C,
- Volumul molar: $V_{\mu 0}$= 22.413 996 ×10^{-3} m^3/mol.

Factori de conversie a unor unități de măsură

Energie, căldură

1 J=10^7 erg=0,2389029 cal=0,6242×10^{19} eV

1 erg=10^{-7} J=0,2389029×10^{-7} cal=0,6242×10^{12} eV

1 cal= 4.18580 J= 4.18580×10^7 erg=2,612570×10^{19} eV

1 eV= 1.602177×10^{-19} J= 1.602177×10^{-12} erg=0,382765×10^{-19} cal

Presiune

1 N/m^2=10^{-5} bar=1,01972×10^{-5} at=9,86923×10^{-6} atm=

7,50062×10^{-3} mm Hg=0,101972 mm H_2O

1 bar=10^5 N/m^2

1 at=1 kgf/cm^2=9,80665×10^5 N/m^2

1 atm=1,01325×10^5 N/m^2

1 mm Hg=1 Torr=1,333224×10^2 N/m^2

1 mm H_2O=9,80665 N/m^2

BUASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Violeta Georgescu, Liviu Leontie, Mardarie Sorohan, *Fizică Moleculară şi Termodinamică*, Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi, 2006.

2. G. Bourceanu, *Fundamentele termodinamicii chimice*, Editura Universităţii „Al. I. Cuza", Iaşi, 2005.

3. Gh. Ciobanu, *Termodinamică şi fizică statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 2004.

4. L. Leontie, *Introducere în fizica atmosferei*, Ed. „Gh. Asachi", Iaşi, 2002.

5. C. N. Plăviţu, *Termodinamica*, Editura Victor, Bucureşti, 2000.

6. A. M. Marinov, *Hidrodinamica apelor subterane*, Editura PRINTECH, 2000.

7. A. Hristev, *Introducere în termodinamică*, Ed. a II-a, APH, Bucureşti, 1998.

8. V. Meltzer, *Termodinamică chimică şi biochimică*, Editura Universităţii Bucureşti, 1997.

9. L. Leontie, *Probleme de Fizică moleculară*, Editura Universităţii "Al. I. Cuza" Iaşi, 1997 .

10. James R. Holton, *Introducere în Meteorologia Dinamică* (trad. l. engl.), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1996.

11. Violeta Georgescu, M. Sorohan, *Fizică moleculară*, Editura Universităţii "Al. I. Cuza" Iaşi, 1996.

12. S. Ştefan, *Fizica interacţiei atmosferă-ocean*, Univ. Bucureşti, 1996.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13. V. Melnig, *Elemente de termodinamică chimică*, Editura Universității "Al. I. Cuza", Iaşi, 1995.

14. D. Fătu, C. Costin, *Stări de agregare a materiei*, Ed. Did. Ped. RA, Bucureşti, 1994.

15. C.N. Plăviţu, *Fizica fenomenelor termice*, Partea I-Partea a III-a, Editura Hyperion XXI, Bucureşti, 1992-1994.

16. I. M. Popescu, G. F. Cone, Gh. A. Stanciu, *Probleme de Fizică rezolvate*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993.

17. C. W. Fetter, *Contaminant Hydrogeology*, Macmillan Publishing Company, NY, 1993.

18. R. F. Probstein, *Physico-Chemical Hydrodynamics,* Butterworths, Boston, 1989.

19. I. Drăghici, *Dinamica atmosferei*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

20. D. J. Tritton, *Physical Fluid Dynamics, 2nd Edition,* Clarendon Press, Oxford, 1988.

21. L. D. Landau, E. M. Lifşiţ, *Fizica statistică* (traducere din limba rusă), Editura Tehnică, Bucureşti, 1988.

22. C. Moisil, *Termodinamica*, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1988.

23. M. Rusu, *Fizică moleculară*, vol. I, II, Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi, 1986.

24. V. A. Kirillin, V. V. Sîcev, A. E. Seindlin, *Termodinamica* (traducere din limba rusă), Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1985.

25. I. M. Popescu, D. Iordache, Şt. Tudorache, M. Stan, V. Fara, *Probleme rezolvate de Fizică*, vol. I, Editura Tehnică, Bucuresti, 1985.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

26. F. Reif, *Fizică statistică*, Cursul de Fizică Berkeley, vol. V, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

27. Gh. Ciobanu, O. Gherman, L. Saliu, *Fizică moleculară, termodinamică şi fizică statistică pentru perfecţionarea profesorilor*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

28. F. W. Sears, M. W. Zemansky, H. D. Young, *Fizica*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

29. K. Wark, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, 1983.

30. I. G. Murgulescu, R. Vîlcu, *Introducere în Chimia Fizică*, vol. III, (Termodinamică chimică), Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1982.

31. V. V. Sîcev, *Sisteme termodinamice complexe* (traducere din limba rusă), Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982.

32. Ş. Ţiţeica, *Termodinamică*, Editura Academiei Bucureşti, 1982.

33. R. Vîlcu, A. Dobrescu, *Termodinamica proceselor ireversibile*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.

34. S. Petrescu, V. Petrescu, *Ireversibilitate, entropie, timp...*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.

35. Gh. Ciobanu, *Curs de termodinamică şi fizică statistică*, 3 vol., Universitatea Bucureşti, 1982 (C.U.).

36. I. M. Popescu, *Fizica*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.

37. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geana, T. Vişan, *Chimie fizică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

38. C. N. Plăviţu, I. Petrea, A. Hristev, L. Georgescu, D. Borşan, V. Dima, R. Moldovan, *Fizică moleculară-Probleme*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.

39. Yu. B. Rumer, M. Sh. Ryvkin, *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics*, Mir Publishers, Moscow, 1980.

40. A. Kikoine, I. Kikoine, *Physique Moléculaire*, Editions MIR, Moscou, 1979.

41. I. G. Murgulescu, E. Segal, *Introducere în Chimia Fizică*, vol. II, 1 (Teoria molecular-cinetică a materiei), Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1979.

42. D. I. Marchidan, M. Ciopec, *Temperatură-scări, metode şi mijloace de măsurare*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.

43. O. Gherman, L. Saliu, *Fizică Statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti 1977.

44. I. Pop, *Fizică moleculară şi termodinamică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.

45. D. Halliday, R. Resnick, *Fizica*, vol. 1, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.

46. R. Vîlcu, *Termodinamică chimică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1975.

47. J. J. Fried, *Groundwater pollution. Theory, Metodology, Modelling and Practical Rules*, Elsevier, Amsterdam, 1975.

48. N. Bărbulescu şi colab., *Teoria cinetico-moleculară a gazelor*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1972.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

49. N. Bărbulescu, *Fizică moleculară şi căldură*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970.

50. B. H. Flowers, E. Mendoza, *Properties of Matter*, John Wiley & Sons LTD, London, 1970.

51. E. Fermi, *Termodinamica*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1969.

52. C. Kittel, *Thermal Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1969.

53. R. P. Feynman, *Fizică modernă*, vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1969.

54. A. F. Brown, *Statistical Physics*, University Press, Edinburgh, 1968.

55. C. Sălceanu, *Căldură şi Termodinamică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968.

56. Y. Rocard, *Thermodynamique*, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1967.

57. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green & Co LTD, London, 1966.

58. G. Dévoré, R. Annequin, *Cours de Physique. Thermodynamique et chaleur*, Librairis Vuibert, Paris, 1966.

59. F.P. Durham, *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Clifs, N.J., 1965.

60. A. Mohier, *Thermodynamique*, Libr. Delagrave, Paris, 1965.

61. Z. Gabos, O. Gherman, *Termodinamica şi Fizica statistică*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964.

62. R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley & Sons, New York, 1960.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

63. Z. Gabos, *Termodinamica fenomenologică*, Editura Academiei, Bucureşti, 1959.

64. M. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, London, 1957.

65. Ş. Ţiţeica, *Elemente de Mecanică Statistică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN 973702403-6

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

16,09